



Role catalytique des oxyhydroxydes de Fe(III) : réduction de U(VI) par le Fe(II) adsorbé

Emmanuelle Liger

► To cite this version:

Emmanuelle Liger. Role catalytique des oxyhydroxydes de Fe(III) : réduction de U(VI) par le Fe(II) adsorbé. Ingénierie de l'environnement. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 1996. Français. NNT : . tel-00718718

HAL Id: tel-00718718

<https://theses.hal.science/tel-00718718>

Submitted on 18 Jul 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



OBSERVATOIRE DE GRENOBLE
et
**LABORATOIRE DE GEOPHYSIQUE INTERNE
ET TECTONOPHYSIQUE**

THESE
présentée par

Emmanuelle LIGER

pour obtenir le titre de DOCTEUR de
L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I
(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

Spécialité : Géophysique - Géochimie - Géomécanique

**Rôle catalytique des oxyhydroxydes de Fe(III) :
Réduction de U(VI) par le Fe(II) adsorbé**

Date de soutenance : le 5 décembre 1996

Composition du jury :

C. Boutron	Président	Professeur de l'Université J. Fourier, Grenoble
G. Sposito	Rapporteur	Professeur de l'Université de Berkeley, Californie
B. Wehrli	Rapporteur	Professeur à l'ETH-EAWAG, Zürich, Suisse
L. Charlet	Directeur de thèse	Professeur de l'Université J. Fourier, Grenoble
G. Michard	Examineur	Professeur de l'Université D. Diderot, Paris
P. Gerasimo	Examineur	Docteur d'état, Service de Protection Radiologique des Armées, Clamart

OBSERVATOIRE DE GRENOBLE
et
LABORATOIRE DE GEOPHYSIQUE INTERNE
ET TECTONOPHYSIQUE

THESE

présentée par

Emmanuelle LIGER

pour obtenir le titre de DOCTEUR de
L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I
(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

Spécialité : Géophysique - Géochimie - Géomécanique

Rôle catalytique des oxyhydroxydes de Fe(III) :
Réduction de U(VI) par le Fe(II) adsorbé

Date de soutenance : le 5 décembre 1996

Composition du jury :

C. Boutron	Président	Professeur de l'Université J. Fourier, Grenoble
G. Sposito	Rapporteur	Professeur de l'Université de Berkeley, Californie
B. Wehrli	Rapporteur	Professeur à l'ETH-EAWAG, Zürich, Suisse
L. Charlet	Directeur de thèse	Professeur de l'Université J. Fourier, Grenoble
G. Michard	Examineur	Professeur de l'Université D. Diderot, Paris
P. Gerasimo	Examineur	Docteur d'état, Service de Protection Radiologique des Armées, Clamart

10151174

SOMMAIRE

CHAPITRE 1 : SYNOPSIS	
CHAPITRE 1.1 : INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1.2 : PRINCIPAUX OBJECTIFS	2
CHAPITRE 1.3 : PRINCIPAUX RESULTATS	3
1.3.1 Etude des nanoparticules d'hématite	3
1.3.2 Complexes de Fe(II) à la surface de l'hématite	4
1.3.3 Caractère réducteur du Fe(II) adsorbé sur l'hématite	7
1.3.4 L'immobilisation de l'uranyle par voie redox	11
1.3.5 Modélisation de diagrammes Eh-pH	13
1.3.6 Application au système lacustre eutrophe du lac d'Aydat	14
 CHAPITRE 2 : INTERACTIONS FE(II) -OXYDES DE FER DANS LES SYSTEMES AQUATIQUES	
CHAPITRE 2.1 : INTRODUCTION	17
CHAPITRE 2.2 : LE CYCLE DU FER DANS LES EAUX NATURELLES	17
2.2.1 Précipitation des oxydes de Fe(III) par oxygénation du Fe(II)	17
2.2.2 Formation des oxyhydroxydes de Fe(III)	19
2.2.3 Dissolution des oxyhydroxydes de Fe(III)	20
2.2.4 Mobilité du fer et précipitation de composés ferreux	24
2.2.5 Le cycle du fer	26
CHAPITRE 2.3 : CHIMIE DE SURFACE DES OXYDES DE FER	27
2.3.1 Généralités	27
2.3.2 Le modèle de complexation	28

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.
 MAISON DES GEOSCIENCES
 DOCUMENTATION
 F. 38041 B.P. 53
 Tél. 04 76 63 5427 - Fax 04 76 51 4058
 Mail : platour@ujf-grenoble.fr

2.3.3 Adsorption de l'uranyle sur les oxydes et les oxyhydroxydes de fer.....	33
CHAPITRE 2.4 : REACTIONS REDOX CONCERNANT Fe(II) ET U(VI)	34
2.4.1 La chimie du Fe(II) de surface	34
2.4.2 Réduction de l'ion uranyle: état de l'art	36
 CHAPITRE 3 : UN REACTEUR NATUREL : LE LAC D'AYDAT.....	
CHAPITRE 3.1 : INTRODUCTION.....	39
CHAPITRE 3.2 : DESCRIPTION DU SITE.....	40
3.2.1 Situation géographique.....	40
3.2.2 Contexte géologique.....	40
3.2.3 Bilan hydrique.....	41
CHAPITRE 3.3 : CHOIX DU SITE	41
CHAPITRE 3.4 : CAMPAGNES DE PRELEVEMENT	47
 CHAPITRE 4 : METHODES EXPERIMENTALES.....	
CHAPITRE 4.1 : INTRODUCTION.....	49
CHAPITRE 4.2 : SYNTHÈSE DE L'HEMATITE.....	49
CHAPITRE 4.3 : PREPARATIONS ET MONTAGES	50
4.3.1 Conditions générales	50
4.3.2 Contrôle des conditions réductrices	51
CHAPITRE 4.4 : METHODES D'ANALYSE DE L'EAU.....	52
4.4.1 Les solutions	52
4.4.2 Concentration en Fe _t de la suspension de α -Fe ₂ O ₃	56
CHAPITRE 4.5 : ANALYSE DU SOLIDE: SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE PAR TRANSFORMÉE DE FOURIER.....	56

CHAPITRE 4.6 : TECHNIQUES DE PRELEVEMENT ET D'ANALYSE SUR LE TERRAIN	58
4.6.1 La colonne d'eau.....	58
4.6.2 Les eaux de l'interface et les eaux porales: les peepers.....	59
4.6.3 La matière particulaire en suspension: les trappes à sédiments.....	61
4.6.4 Analyses	61

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES POUR LES CHAPITRES 1 A 4.....	63
--	-----------

CHAPITRE 5 : ADSORPTION OF FE(II) ON NANOPARTICULAR HEMATITE.....	69
--	-----------

To be submitted to Journal of Colloid and Interface Science

CHAPITRE 6 : REDUCTION BY FE(II) IN MINERAL SUSPENSION: I. THE URANIUM IMMOBILIZATION	91
--	-----------

To be submitted to Environmental Science and Technology

CHAPITRE 7 : REDUCTION BY FE(II) IN MINERAL SUSPENSION: II. MODEL OF THE EH-PH CURVES	125
--	------------

To be submitted to Environmental Science and Technology

CHAPITRE 8 : THE CATALYTIC ROLE OF LAKE SUSPENDED PARTICLES: THE REDUCTION OF U(VI) BY SORBED FE(II)	143
---	------------

To be submitted to Geochimica and Cosmochimica Acta

CHAPITRE 9 : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	171
---	------------

ANNEXES.....	
I- CALIBRATION DE L'ELECTRODE DE VERRE.....	175
II- CONSTANTES THERMODYNES DU FER ET DE L'URANIUM.....	177
III- NON REACTIVITE DES NITRITES DANS LE SYSTEME Fe(II)- HEMATITE.....	179
IV- CALCUL DU POTENTIEL STANDARD D'OXYDO-REDUCTION DU COUPLE HEMATITE-Fe(II), CALCUL DE L'ENERGIE LIBRE DE FORMATION ET DU PRODUIT DE SOLUBILITE DE L'HEMATITE NANOPARTICULAIRE.....	180
V- REDUCTION DES NITRITES PAR Fe(II) ADSORBE.....	182
VI- SECONDE ETAPE DE LA CINETIQUE DE REDUCTION DE L'URANYLE PAR LE Fe(II) EN SUSPENSION.....	185

Remerciements

Décembre 1995, toujours rien, ou presque rien, disons qu'il manque encore l'essentiel. Si aujourd'hui ce mémoire peut être présenté, ça n'a pas été sans peine et surtout ce n'est pas l'aboutissement de mon seul travail. Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à toutes celles et ceux qui, à leur façon m'ont aidée à aller jusqu'au bout.

Merci au Professeur Laurent Charlet et à Alain Manceau, directeur CNRS, de m'avoir accueillie au sein de leur toute jeune équipe, le Groupe de Géochimie de l'Environnement. J'adresse mes plus vifs remerciements à mon directeur de thèse, Laurent Charlet pour avoir guidé mon travail en me laissant une totale liberté, pour son enthousiasme et ses idées foisonnantes.

Je dédie en grande partie ce mémoire à Ewen Silvester, mon guide lors de mes débuts dans le monde de la géochimie. Ewen, c'est avec une infinie patience, une disponibilité de tous les instants tant pour discuter de ski que de chimie, que tu m'as accompagnée. C'est toujours avec le sourire que tu as accueilli mes résultats comme mes plus grandes maladresses au laboratoire. Souviens toi d'un malheureux fil électrique enroulé autour d'une plaque chauffante, il gardera de mon passage une énorme cicatrice.....

Je décerne la palme du calme à Lorenzo Spadini et vive la Suisse et son chocolat!!! C'est toujours avec une très grande gentillesse que tu as répondu à mes questions bien souvent posées avec impatience. Lorenzo, merci d'avoir partagé avec moi tes connaissances.

*Ce travail n'aurait pu être possible sans l'aide et les compétences de divers partenaires.
Merci à Gil Michard et son équipe qui ont réalisé un travail remarquable de coordination sur le site du lac d'Aydat.*

J'exprime ma plus sincère gratitude à Patrick Gerasimo qui a accepté de me laisser libre accès au laboratoire de contrôle radiotoxicologique des armées et de mettre à ma disposition la très grande efficacité de Rémy Tanguy que je remercie vivement pour son aide et l'amitié qu'il m'a témoignée au cours de mes séjours à Paris.

I also wish to express my gratitude to Professor Staffan Sjöberg to have welcome me in the Inorganic Chemistry Department. I deeply thank Drs. Per Persson and Lars Lövgren for their guidance and for our many discussions. I am grateful to all the members of the department and special thank goes to Erkki, Laurence, Janne and Anna who have supported me till the end.

Ett varmt tack till alla er på avdelningen för oorganisk kemi.

Je tiens à remercier tous les thésards et autres compagnons de parcours pour les bons moments (ainsi que les moins bons) passés ensemble. Merci à Céline, Jean-Claude et Laurent mes premiers compagnons avec une mention spéciale à Céline qui m'a cédé le bureau face à la fenêtre, et à tous ceux qui nous ont rejoints, Géraldine, Uta arrivée à point nommé pour partager mes soucis, Michel, Bruno et Martine. Martine je me rappellerai longtemps nos voyages souvent très humides à Aydat City (au fait j'y pense, on devrait écrire un recueil de chansons....) et surtout je n'oublierai pas le jour où j'ai perdu à la courte paille, tu m'as laissée partir seule sous la pluie au milieu du lac. Merci donc d'avoir traversé avec moi ces délicieux moments. Je remercie aussi les étudiants de passage, Pierre, Florence, Laurent, Grégoire et je m'excuse auprès de la petite dernière, Sophie, à qui j'ai confié mes expériences de dernière minute. Je me permets aujourd'hui de vous rappeler à tous qu'il est indispensable de nettoyer de temps en temps le laboratoire.....

A Yves Orenge je décerne le titre de meilleur conteur et je le remercie pour ses blagues quotidiennes (plus ou moins racontables). Merci à Dorothee et Corinne pour leur amitié et leurs conseils culinaires. A tous les étudiants, LGJT et LGM confondus, j'exprime ma reconnaissance pour la sympathie qu'ils m'ont témoignée au cours de ces années. J'ai

aujourd'hui une pensée toute particulière pour Didier qui nous a abandonnés en cours de route.

J'exprime aussi ma profonde gratitude à l'équipe du secrétariat, Josette, Martine, France et Christine pour leur gentillesse et les carrés de chocolat, ainsi qu'à Monona Sara pour sa constante bonne humeur.

Enfin je m'adresse à celles et ceux qui m'ont particulièrement aidée à traverser les moments pénibles. Catherine, Elisabeth, Sophie, je vous redit aujourd'hui toute mon amitié. Je remercie tout spécialement ma famille, mes parents qui m'ont soutenue depuis le début de mes études et m'ont aidée à faire face à de nombreuses périodes de doute, et mon frère qui était toujours là pour me rappeler qu'une bonne sortie de ski ça n'a jamais fait de mal à personne.

A tous et toutes, je vous dis un grand merci !

*All models are wrong,
but some are useful.*

G.E.P. Box, 1954

Chapitre 1

Synopsis

1.1 INTRODUCTION

Le fer, par son abondance et ses propriétés d'oxydo-réduction, occupe une place centrale dans la chimie des systèmes aquatiques naturels. Présent dans les minéraux primaires (silicates, sulfures), et secondaires (argiles, oxydes), il est libéré par altération, particulièrement dans les eaux dépourvues d'oxygène. La dissolution réductrice des composés ferriques conduit à de fortes concentrations en fer ferreux dissous dans les eaux anoxiques. En effet, sous forme ferreux le fer est très soluble sur une large gamme de pH, alors que la forme ferrique n'est soluble que pour des pH très acides. Le Fe(II) dissous est généré dans la zone anoxique. Il est transporté par advection ou diffusion jusqu'aux zones frontières avec les eaux oxiques. Il est alors oxydé en Fe(III) insoluble, et précipite (Davison 1985, Wersin et al., 1991, Sulzberger et al., 1989, Sigg et al., 1991). Les transformations entre fer ferreux soluble et oxyhydroxydes ferriques solides au niveau de la frontière redox sont souvent associées à un important gradient d'oxygène dissous dans les eaux, sols et autres sédiments. Elles créent donc localement des cycles redox qui jouent un rôle essentiel sur le contrôle du flux des polluants, à la fois métaux et composés organiques, dans les réservoirs naturels. De nombreuses études ont montré qu'une grande variété de colloïdes riches en fer s'accumulent tout particulièrement à cette frontière redox (Buffle et al., 1988, Tipping et al., 1982). Ces particules de fer sont généralement amorphes d'un point de vue cristallographique.

Les très nombreux travaux en laboratoire réalisés sur les particules de fer, telles que l'hématite, la goethite, la lépidocrocite, ou encore la ferrihydrite, ont montré que ces surfaces présentent une très grande réactivité du fait de leur petite taille. Ainsi, il a été très souvent montré que ces surfaces ont une très grande capacité d'adsorption, vis à vis des espèces tant organiques qu'inorganiques. Par contre, le caractère catalytique de ces surfaces favorisant la transformation redox de certains composés, est beaucoup moins connu. (Wehrli et Stumm 1989, Tamura et al., 1980). Ces dernières années, plusieurs recherches se sont intéressées à cet aspect, démontrant le rôle catalytique de la magnétite (Klausen et al., 1996) et de la lépidocrocite (Sørensen et Thorling, 1991) pour la réduction des dérivés du nitrophénol ou des nitrites par le Fe(II) adsorbé sur ces surfaces.

Les systèmes naturels réducteurs peuvent présenter les conditions idéales requises pour observer la réduction de certains polluants, tels que certains métaux et métalloïdes. Nous

prendrons comme exemple l'uranium qui, sous sa forme stable U(VI) est très soluble et toxique, alors que sa forme réduite U(IV) est présente sous forme solide très peu soluble. Ainsi la réduction de U(VI) en U(IV) permet par un processus redox d'immobiliser l'uranium. Les minéraux contenant du Fe(II) sont thermodynamiquement de très forts réducteurs (Stumm, et Sulzberger, 1991). Il semble même que les complexes de Fe(II) à la surface des oxydes soient beaucoup plus réducteurs que le Fe^{2+} en solution. Le principal objectif de ce travail a été d'appréhender le système Fe(III)-Fe(II) d'un point de vue redox et d'évaluer le caractère réducteur du fer ferreux adsorbé en présence d'uranium (VI).

1.2 PRINCIPAUX OBJECTIFS

1. Déterminer les caractéristiques acido-basiques de nanoparticules d'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, faciles à synthétiser.
2. Etudier l'adsorption nette du Fe(II) et des protons à la surface de l'hématite ainsi que sur de nombreuses autres particules de référence telles que la goethite, la lépidocrocite, la ferrihydrite, la silice et l'hectorite. Déterminer les constantes de complexation correspondantes.
3. Déterminer le Eh d'équilibre dans le système $\text{H}_2\text{O-Fe(II)-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pour une très large gamme de pH et de [Fe(II)].
4. Etablir les premiers diagrammes théoriques Eh-pH à partir des données expérimentales d'adsorption de Fe(II) sur l'hématite.
5. Caractériser la cinétique de réduction de l'uranyle U(VI) par le Fe(II) adsorbé, et le caractère catalyseur des particules. Suivre la réaction par DR-FTIR afin de distinguer U(VI) et U(IV).

6. Vérifier sur le terrain, un lac eutrophe, que l'immobilisation de l'uranium a bien lieu par réduction couplée à l'oxydation du Fe(II) adsorbé sur des particules. Pour se faire, nous avons suivi la stratification saisonnière du lac d'Aydat (Puy de Dôme).

1.3 PRINCIPAUX RESULTATS

1.3.1. Etude des nanoparticules d'hématite

La chimie de surface de l'hématite a été étudiée par titrations potentiométriques entre pH 4 et pH 9, à différentes forces ioniques. Le point de charge nulle (PZC utilisé à la place de PZN^{TC} , les deux étant égaux) de cette surface est atteint pour une valeur de pH = 8.5 (Fig. 1.1).

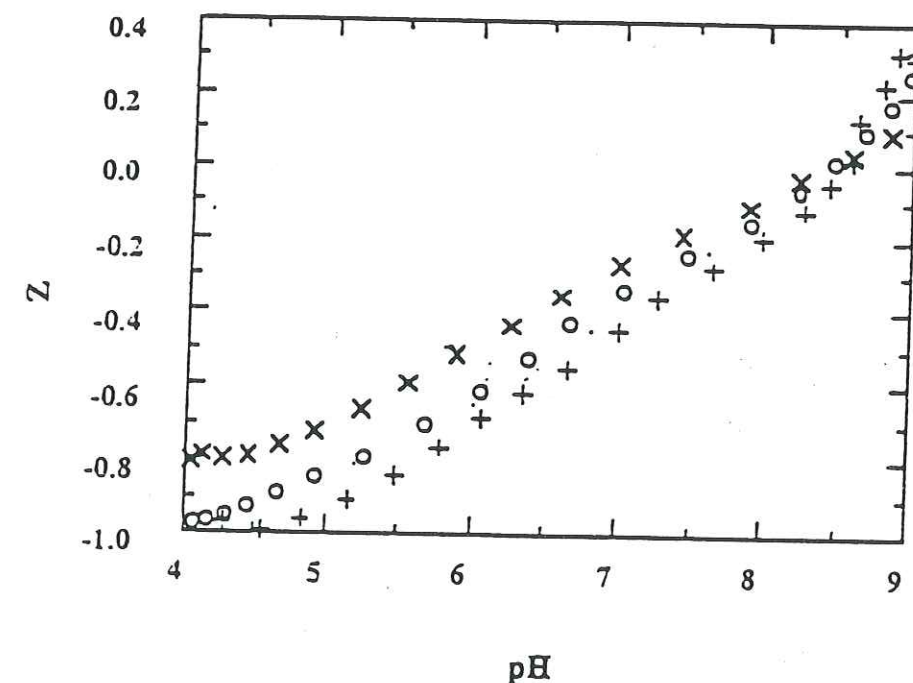
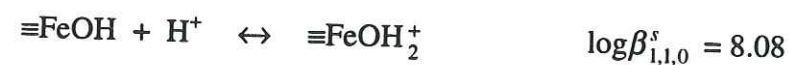


Figure 1.1 Données expérimentales des titrations potentiométriques à différentes forces ioniques.

Les propriétés acido-basiques de l'hématite ont été déterminées par titrations potentiométriques. Le modèle résultant est décrit dans le cadre du modèle à capacitance constante par des réactions de protonation et déprotonation du site de surface $\equiv\text{FeOH}$.



Les constantes intrinsèques correspondant à ces réactions ont été obtenues à 25°C et à force ionique constante, 0.1 M NaNO_3 .

Cette étude a permis de caractériser des nanoparticules cristallines, importantes dans les milieux naturels, pour le contrôle du flux des polluants, étant donnée leur grande réactivité de surface, et leur surface spécifique (de l'ordre de $109 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Nous utiliserons ces particules comme "modèles" des colloïdes naturels.

1.3.2. Les complexes de Fe(II) à la surface de l'hématite

L'étude du système $\text{H}^+ - \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}^{2+}$ a abouti à un modèle chimique de surface, établi sur la base de mesures de Fe(II) adsorbé et de protons désorbés (Fig. 1.2). Le comportement du Fe(II) sur la surface peut être décrit avec succès par un modèle d'adsorption. Ce modèle, déjà introduit pour la lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$ (Zhang et al., 1992), indique qu'en augmentant le pH, il se forme dans un premier temps, une forme chargée, $\equiv\text{FeOFe}^+$, puis une forme neutre, $\equiv\text{FeOFeOH}^\circ$ (Fig. 1.2).

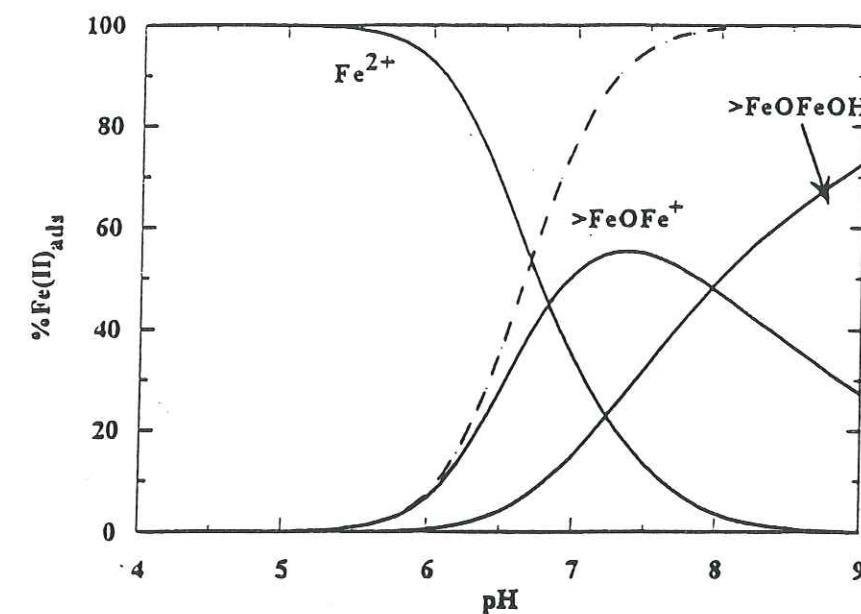
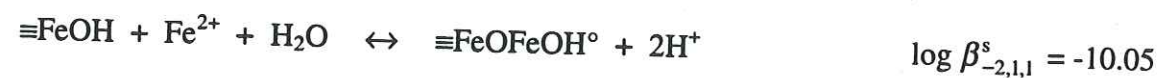
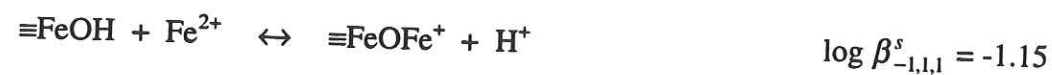


Figure 1.2 Courbe d'adsorption de Fe(II) sur l'hématite en fonction du pH (pointillés) et diagramme de distribution des espèces de surface du système hématite-Fe(II) (traits pleins) dans une suspension de $0.53 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, avec $[\equiv\text{FeOH}] = 0.2 \text{ mM}$, et $[\text{Fe(II)}]_t = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Dans cette étude nous proposons la modélisation de la sorption au delà de la formation d'une monocouche de surface. La Figure 1.3 montre que dans ce cas, il faut tenir compte de la précipitation en surface de Fe^{2+} . La constante de solubilité de Fe(OH)_2 précipité a été déterminée.



La solubilité de ce précipité (de surface) est inférieure à celle de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ cristallisé. Par ailleurs, si l'on considère le cas où le rapport $[\text{Fe}(\text{II})]_t / [\equiv\text{FeOH}]_t > 1$, il apparaît sur la Figure 1.3 qu'il y a, avant la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, la présence d'un excès de fer adsorbé par site de surface. Nous avons donc supposé la formation de polymères de $\text{Fe}(\text{II})$ en surface, $\equiv\text{FeOFe}_2(\text{OH})_3^0$ (Fig. 1.4).

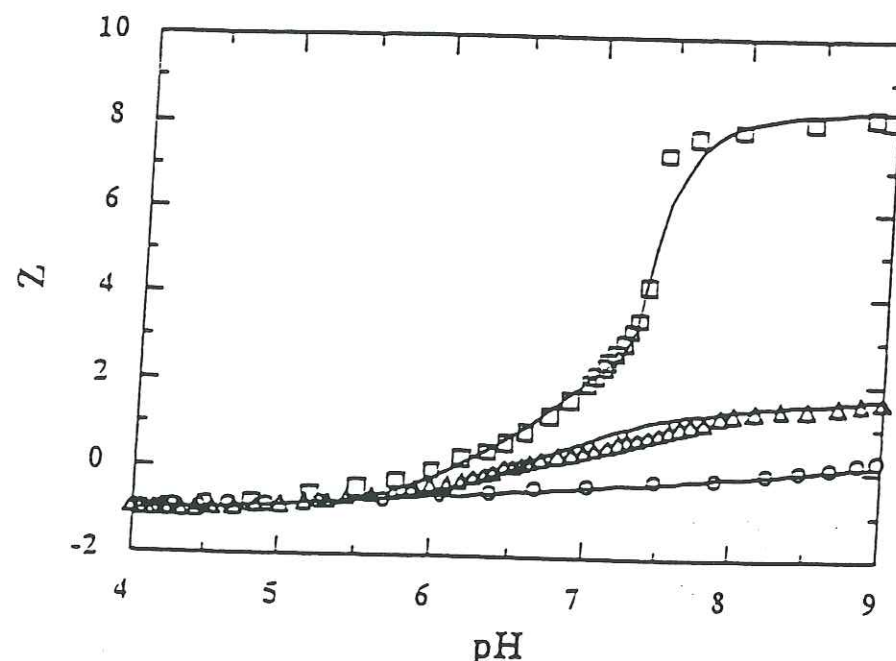
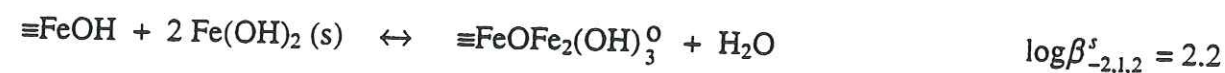


Figure 1.3 Données expérimentales des titrations potentiométriques du système $\text{H}^+ - \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}^{2+}$, dans un milieu ionique 0.1 NaNO_3 , représentées par Z vs. pH . (0.53 g.l^{-1} hématite, $[\text{Fe}(\text{II})] / [\equiv\text{FeOH}] = 0$ (o), 0.8 (Δ), et 4.4 (\square), les lignes continues représentent les valeurs calculées à partir du modèle))

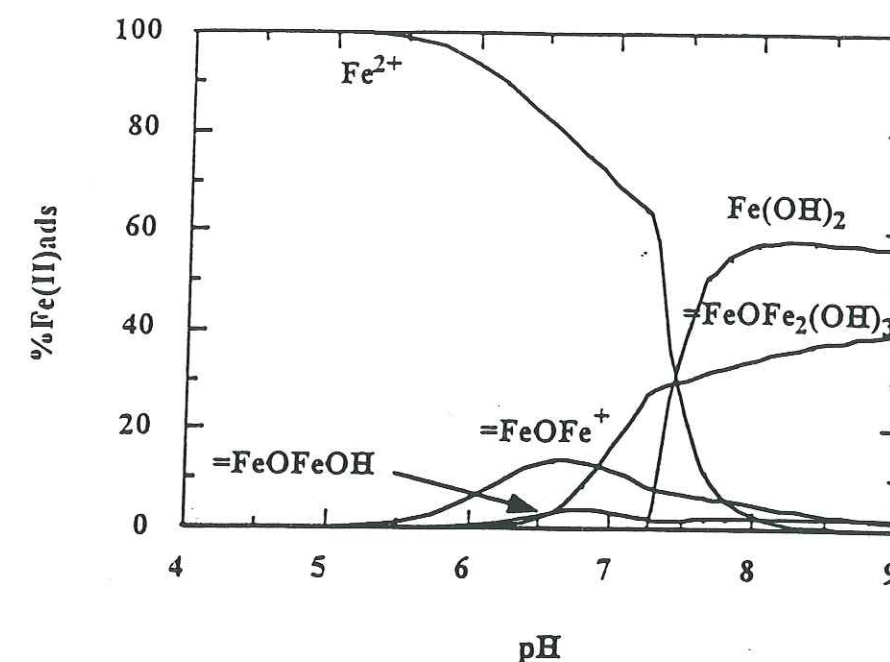


Figure 1.4 Diagramme de distribution des espèces de surface du système hématite- $\text{Fe}(\text{II})$ dans une suspension de 0.53 g.l^{-1} , avec $[\equiv\text{FeOH}] = 0.2 \text{ mM}$, et $[\text{Fe}(\text{II})]_t = 8.76 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

1.3.3. Le caractère réducteur du $\text{Fe}(\text{II})$ adsorbé sur l'hématite

Le potentiel d'oxydoréduction de la phase aqueuse a été mesuré pour des concentrations totales en $\text{Fe}(\text{II})$ s'échelonnant de $2.92 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ à $8.76 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, concentration qui est bien au delà de la saturation des sites. La Figure 1.5 indique que le potentiel redox E_h décroît pour des concentrations croissantes en $\text{Fe}(\text{II})$, toutefois, lorsque la saturation des sites de surface est approchée, cette diminution n'est plus aussi marquée puisque toutes les courbes semblent se superposer.

Le potentiel redox standard correspondant à l'équilibre $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}^{2+}$ a pu être estimé à partir des données expérimentales et de la réaction:



Les constantes thermodynamiques caractérisant notre système ont été calculées à partir de $\frac{\text{Eh(mV)}}{59.2(\text{mV})}$ vs. $\log[\text{Fe}^{2+}]$, dans le domaine de pH où tout le fer ferreux est présent sous forme d'ion libre Fe^{2+} (Fig 1.6).

$$\text{Eh}^\circ_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}} = 0.912 \text{ V}$$

$$\Delta G^\circ_f(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) = -693.26 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

Ces valeurs sont très différentes de celles données par Stumm, (Stumm, et Sulzberger, 1991) pour le système hématite-Fe(II), par contre elles s'approchent des valeurs correspondant au système $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{am-Fe(II)}$. Cette similitude peut s'expliquer du fait de la présence de traces de ferrihydrite dans notre suspension d'hématite.

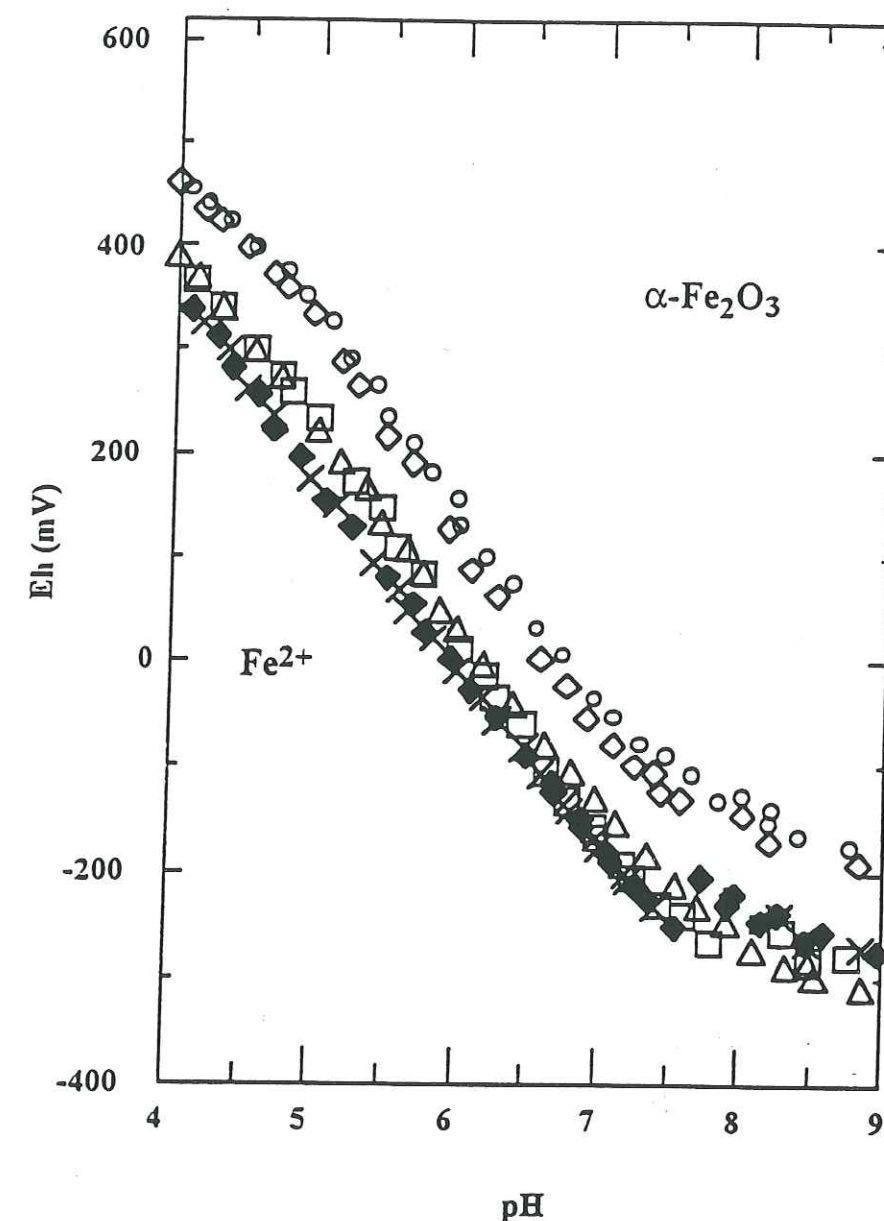


Figure 1.5 Représentation des potentiels redox du système $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}^{2+}$ mesurés à différentes concentrations $[\text{Fe(II)}]$: (○) $2.92 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, (◇) $5.84 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, (□) $1.6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, (Δ) $2.92 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, (×) $4.67 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, et (◆) $8.76 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

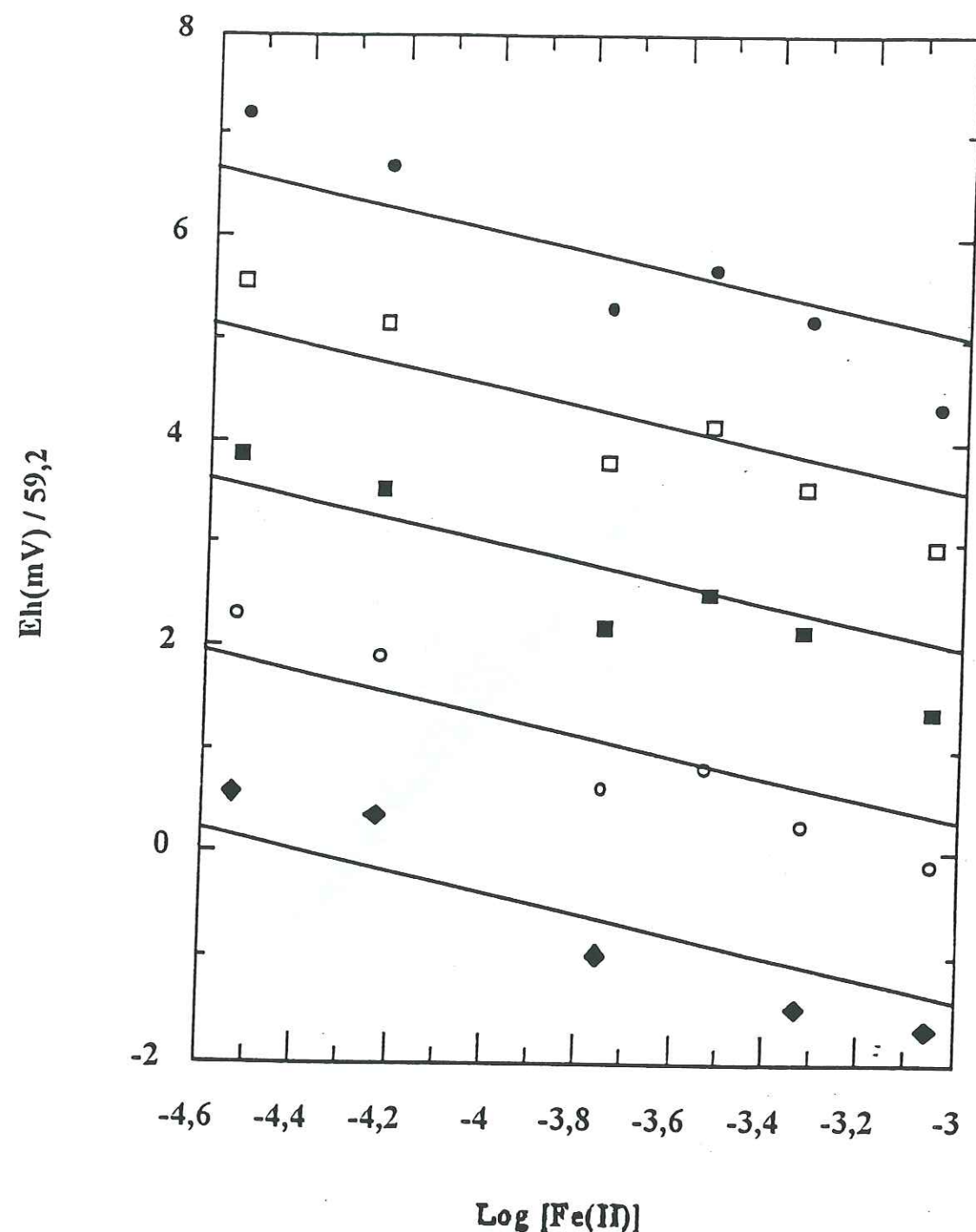


Figure 1.6 Représentation $\frac{Eh}{59,2}$ vs. $\log[Fe^{2+}]$ à différents pH, ((●) pH=4.5, (□) pH=5, (■) pH=5.5, (○) pH=6, et (◆) pH=6.5).

1.3.4. L'immobilisation de l'uranyle par voie redox

Le rôle catalytique des particules d'hématite a été démontré avec succès en comparant la réactivité du Fe^{2+} aqueux et du Fe^{2+} adsorbé sur ces particules. Dans une solution de Fe^{2+} et d'ions uranyle, après 3 jours de réaction, aucune réduction de U(VI) n'est observée. Au contraire, si on introduit des particules d'hématite, la concentration totale en U(VI) (adsorbé et en solution) décroît très rapidement, (Fig. 1.7). Cette disparition de U(VI) majoritairement présent sous forme adsorbée et définie empiriquement comme l'uranium désorbable par les carbonates, a été suivie par spectroscopie infra-rouge à réflexion diffuse. Une étude détaillée de la bande d'absorption de l'uranium (VI) révèle que U(VI) est en fait adsorbé dès les premières minutes de la réaction, et que, simultanément la réaction de réduction débute. La Figure 1.8 montre qu'après dix minutes de réaction une nouvelle bande est visible à 800 cm^{-1} , bande qui peut être attribuée au mélange U(VI)-U(IV), si l'on se réfère à l'étude par XPS du système pyrite-U(VI) effectuée par Wersin et al. (1994). En conclusion, le mécanisme d'oxydo-réduction se déroule en trois étapes: une première étape rapide, d'adsorption de U(VI) à la surface de l'hématite, suivie de deux étapes de réduction.

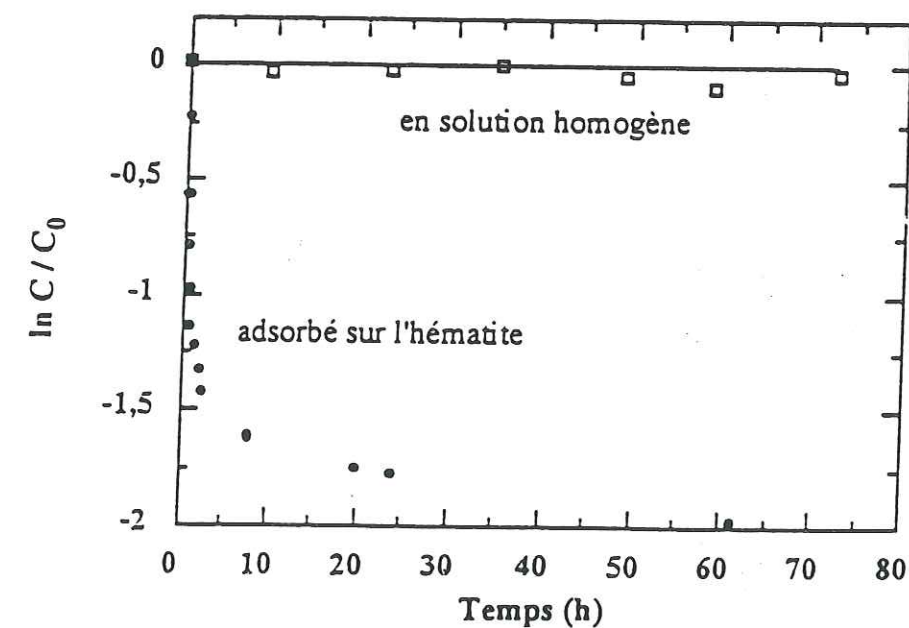


Figure 1.7 Représentation d'une cinétique du premier ordre, démontrant que la réaction redox entre Fe(II) et U(VI) est catalysée par la surface d'hématite, la présence d'une phase solide augmente le taux cinétique. ($[Fe(II)]_i = 1.6 \cdot 10^{-4}\text{ M}$, $[U(VI)]_i = 5 \cdot 10^{-7}\text{ M}$, 0.53 g.l^{-1} d'hématite, à pH = 7.5 et dans un milieu 0.1 M NaNO_3)

Les résultats expérimentaux montrent que la constante cinétique observée, pour la première étape de réduction, est indépendante de $[U(VI)]$ et peut être considérée comme une cinétique du pseudo-premier-ordre.

$$\frac{d[U(VI)]_{\text{ads}}}{[U(VI)]_{\text{ads}}} = -k [Fe(II)]_{\text{ads}} [OH^-] dt \approx -k' [\equiv FeOFeOH^0] dt$$

Par ailleurs les différentes valeurs de k_{obs} obtenues à pH variable et à différents taux de recouvrement ont permis d'établir que cette première étape correspond au transfert d'un électron et aboutit à la formation de U(V).

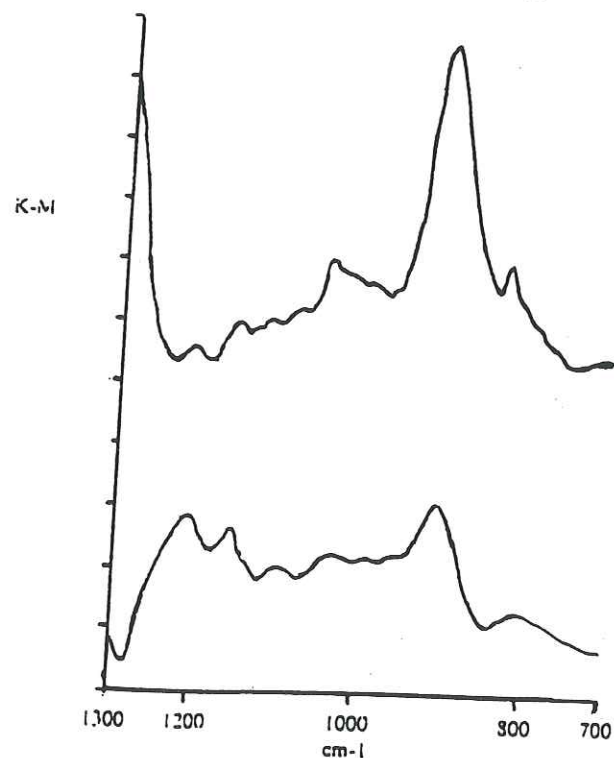
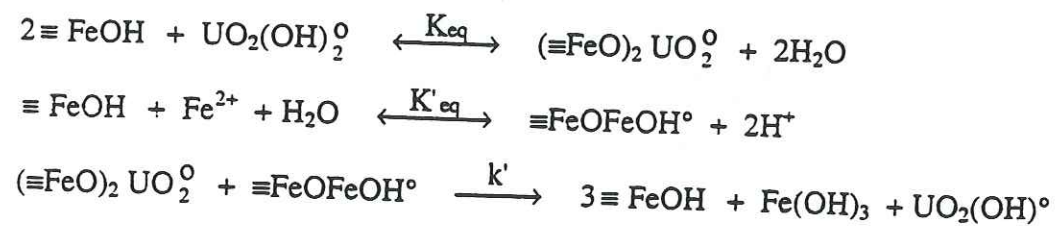
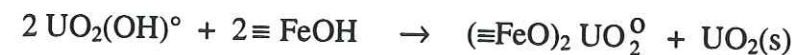


Figure 1.8 Spectres DR-FTIR de l'uranyle U(VI) adsorbé à pH 6 sur l'hématite (en haut) et du système Fe(II) - α -Fe₂O₃ - U(VI) à pH = 7.5, enregistré après 10 min (en bas). ($[U(VI)]_i = 5 \cdot 10^{-7}$ M, et hématite 0.53 g.l⁻¹)

Dans la deuxième étape de réduction, l'espèce U(V), instable, se dismute selon la réaction:



1.3.5. Modélisation de diagramme Eh-pH

Les diagrammes Eh-pH (Fig. 1.9) ont été calculés directement à partir des résultats d'adsorption du Fe(II) sur l'hématite, et des diagrammes de prédominance correspondant, en utilisant les équations suivantes dans les domaines de stabilité appropriés. Les sites de surface ont été considérés comme de classiques ligands en solution.

1. Domaine de $\equiv SOH_2^+$



$$E_h = 0.331 + 0.059 \log \frac{a_{\equiv SOH_2^+}}{a_{\equiv SOFe^+}} - 0.059 pH$$

2. Domaine de $\equiv SOH$

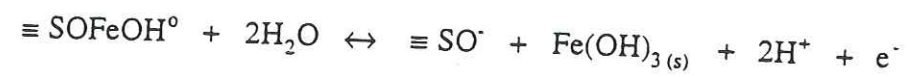


$$E_h = 0.808 + 0.059 \log \frac{a_{\equiv SOH}}{a_{\equiv SOFe^+}} - 0.118 pH - \psi_o$$

3. Domaine de $\equiv SO^-$



$$E_h = 1.329 + 0.059 \log \frac{a_{\equiv SO^-}}{a_{\equiv SOFe^+}} - 0.177 pH - 2\psi_o$$



$$E_h = 0.803 + 0.059 \log \frac{a_{\equiv \text{SO}^-}}{a_{\equiv \text{SOFeOH}^\circ}} - 0.118 \text{pH} - \psi_o$$

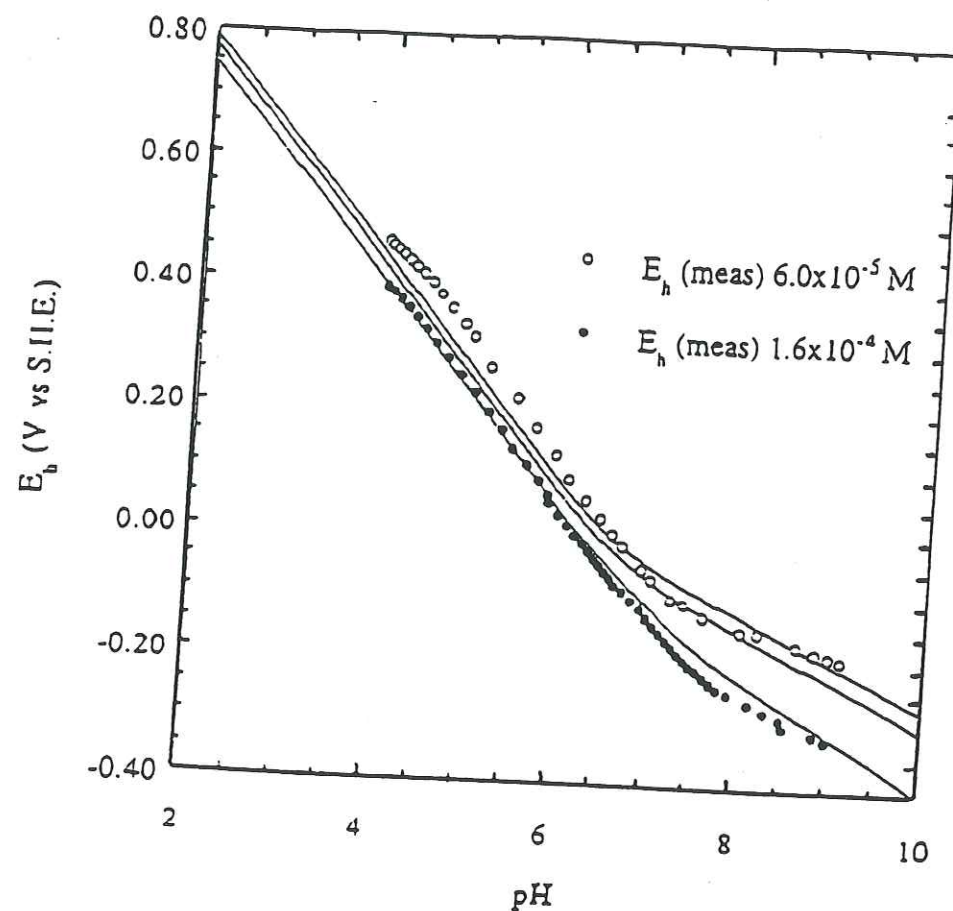


Figure 1.9 Diagrammes expérimental et théorique Eh-pH du Fe(II) adsorbé sur l'hématite. Les données expérimentales sont représentées par des points, le modèle est en trait plein

1.3.6. Application au système lacustre eutrophe du lac d'Aydat

Entre septembre 1995 et septembre 1996, le Fe(II) dissous, l'uranium dissous ont été mesurés, et la matière particulaire a été analysée mensuellement dans la colonne d'eau. Ce travail a révélé qu'au mois d'octobre, en fin de période de stratification, le fond du lac est très riche en Fe^{2+} , et à un mètre du fond du lac, la matière particulaire contient des traces de ferrihydrite. Le maximum du flux d'uranium vers le sédiment a lieu en fin de stratification et à

cette époque, il n'est pas lié au flux du fer (sédimentation de particules ferriques) (Fig. 1.10). L'adsorption de l'uranyle sur ces particules n'est donc pas le seul mécanisme entraînant la sédimentation de l'uranium. La réduction de l'ion uranyle est très rapide en présence de Fe(II) et des particules prélevées au fond du lac (-14 m) (Fig. 1.11). La réduction et la précipitation est donc un mécanisme important d'épuration des eaux naturelles.

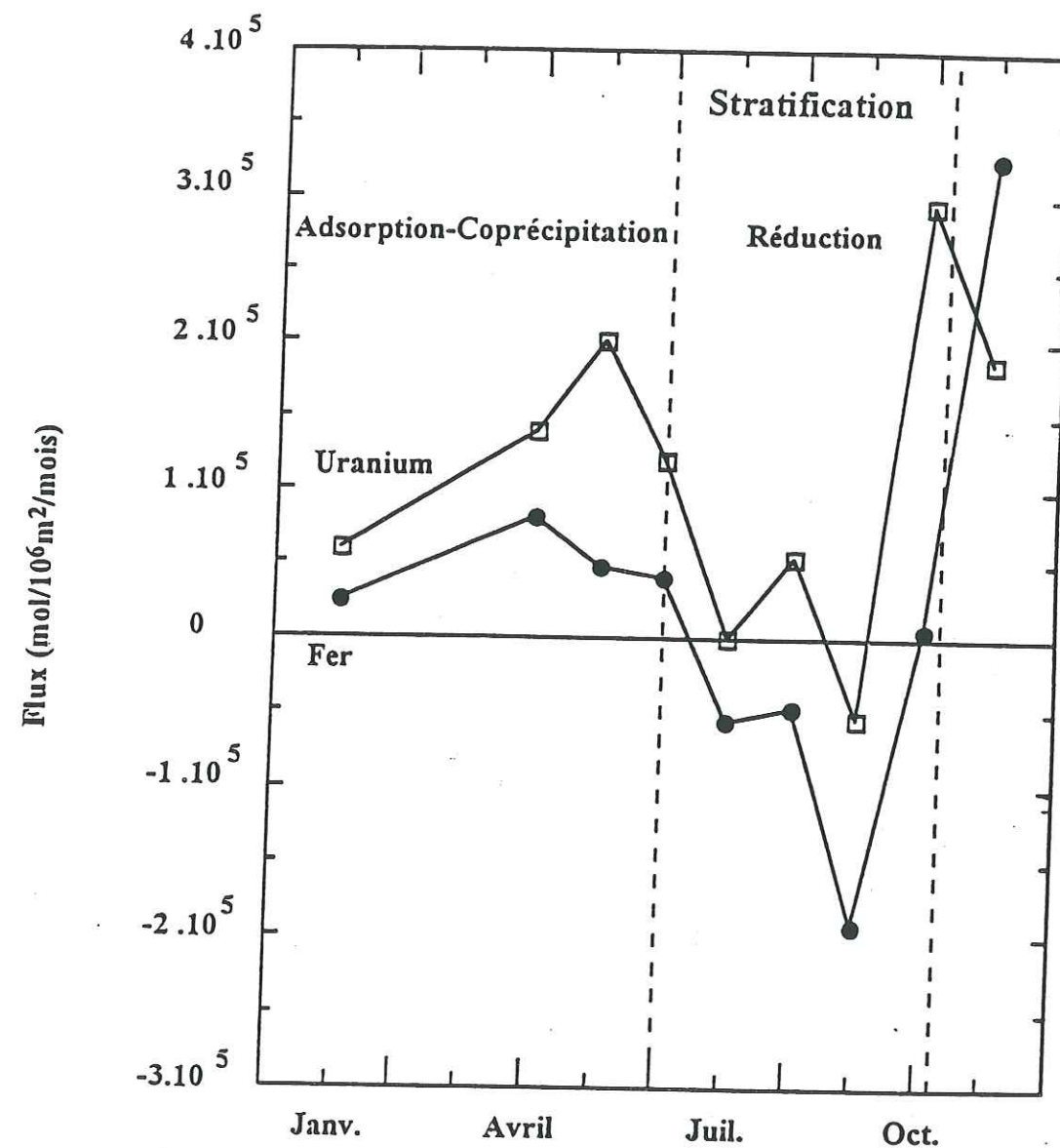


Figure 1.10 Flux du fer (●) et de l'uranium (*200.000) (□) dans le lac d'Aydat.

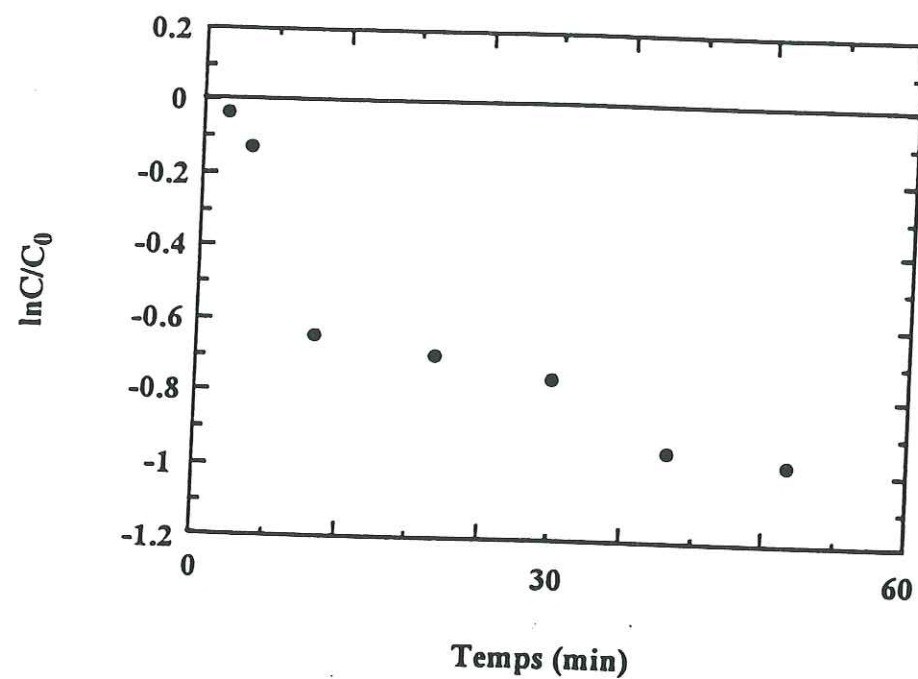


Figure 1.11 Représentation de la cinétique du premier ordre de la réduction de U(VI) par Fe(II). La présence de particules naturelles augmente le taux cinétique. ($[\text{Fe(II)}]_t = 10^{-4}\text{M}$, $[\text{U(VI)}]_t = 5 \cdot 10^{-7}\text{M}$, à $\text{pH} = 7.5$, et dans un milieu 0.001M NaClO_4)

Chapitre 2

Interactions Fe(II) - oxydes de fer

dans les systèmes aquatiques

2.1 INTRODUCTION

Le fer est un des éléments les plus abondants de l'écorce terrestre, (5.1% en masse). L'activité volcanique est la principale source de dépôt de fer à la surface de la terre. Il est chimiquement combiné en oxydes, carbonates, silicates et sulfures, et est essentiellement présent sous les degrés d'oxydation 0, +II, et +III.

Le fer a un rôle essentiel en tant que nutriment, mais aussi il contrôle l'impacte sur l'environnement de nombreuses substances telles que les métaux lourds. Les processus gouvernant le cycle du fer sont connus depuis longtemps, mais restent encore un domaine d'actives recherches.

2.2 LE CYCLE DU FER DANS LES EAUX NATURELLES

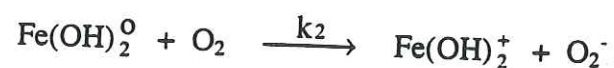
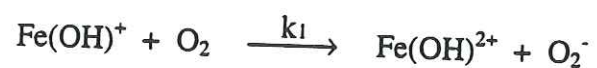
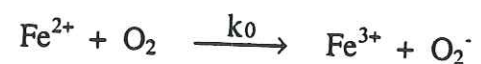
2.2.1. Précipitation des oxydes de Fe (III) par oxygénation du Fe(II)

Le fer est un élément extrêmement versatile. L'atmosphère riche en oxygène du système terrestre entraîne une forte instabilité de l'espèce Fe(II) qui s'oxyde très rapidement en Fe(III). La faible solubilité du fer ferrique implique que le cycle du fer dans l'environnement est dominé par des réactions de transfert de solide et en particulier, une grande partie du fer qui atteint les océans est transportée par les rivières sous forme de solides en suspension.

L'oxydation du fer ferreux par l'oxygène dans les milieux abiotiques a été très largement étudiée. Présent dans les eaux anoxiques, Fe(II) est très facilement oxydé par l'oxygène dissous, et ce processus redox est à l'origine de la précipitation de nombreux oxyhydroxydes ferriques dans ces systèmes. La lépidocrocite, et non la goethite, est l'oxyde obtenu lors de cette transformation, il peut aussi se former un composé vert de valence mixte Fe(II)-Fe(III) appelé "green rust".

L'oxydation du fer ferreux peut se faire en milieux homogène et hétérogène. Dans les deux cas, cette réaction est favorisée thermodynamiquement et cinétiquement soit par l'hydrolyse du Fe(II) en milieu homogène soit par son adsorption en présence de particules. En effet, il apparaît que Fe(II) réagit plus facilement avec l'oxygène lorsqu'il est complexé par OH^- ,

espèces hydrolysées, ou complexes de surface (Wehrli et Stumm, 1989, Wehrli, 1990, Luther, 1990). Tamura et al. (1976) ont même observé un effet autocatalytique du précipité ferrique formé lors de la réaction d'oxydation. En milieu homogène, les réactions suivantes seront observées:



Pour des pH croissants, le fer s'hydrolyse et on observe $k_0 < k_1 < k_2$.

En milieu hétérogène, l'oxygénation du fer ferreux implique 3 étapes. Une première adsorption de Fe^{2+} (étape 1) est suivie d'un transfert d'électrons (étape 2) entre Fe(II) adsorbé et l'oxygène moléculaire et finalement la surface est régénérée (étape 3).

Étapes:

1. $\equiv\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH} + \text{Fe}^{2+} \xrightarrow{\text{adsorption}} (\equiv\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Fe}^{\text{II}})^+ + \text{H}^+$
2. $(\equiv\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Fe}^{\text{II}})^+ \xrightarrow{\text{Transfert d'électron}} (\equiv\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Fe}^{\text{III}})^{2+} + \text{e}^-$
3. $(\equiv\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Fe}^{\text{III}})^{2+} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Hydrolyse}} 2\equiv\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH} + 2\text{H}^+$

D'un point de vue cinétique, de nombreuses études ont souligné cet effet de complexation (Tamura et al., 1980, Davies et Morgan, 1989) (Fig. 2.1)

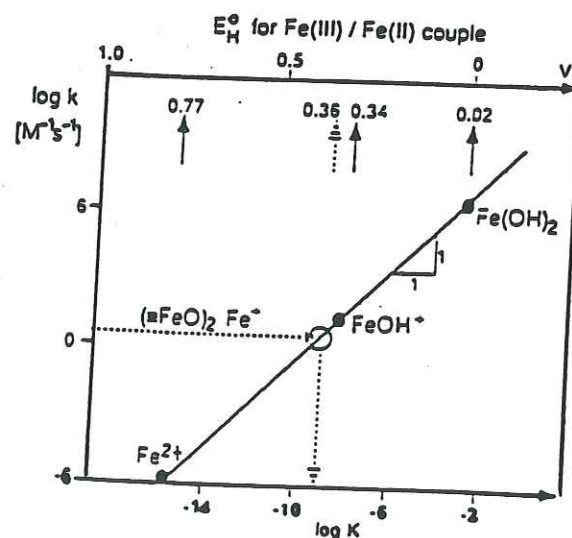


Figure 2.1 Relation entre la constante de vitesse d'oxygénation de Fe(II) et le potentiel redox E_h° pour le couple $\text{Fe(III)} / \text{Fe(II)}$. (Wehrli, 1990)

2.2.2. Formation des oxyhydroxydes de Fe(III)

Les oxydes de fer, très répandus dans les milieux naturels sont présents dans les sédiments, les sols, les roches fissurées. Le terme général "oxydes de fer" regroupe les oxydes, les oxyhydroxydes et les hydroxydes de fer ferreux et ferrique. Ils sont présents dans les sols sous différents climats, à des concentrations et sous des formes très variables. Même à de faibles concentrations dans les systèmes naturels, les oxydes de fer ont un fort pouvoir de pigmentation et donnent aux différents sols leur couleur caractéristique. La forme la plus stable du Fe(III) est la Goethite $\alpha\text{-FeOOH}$ (jaune), toutefois, d'autres (hydr)oxydes de Fe(III) , tels que l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (rouge), la lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$ (orange), la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, la magnétite Fe_3O_4 (noire), et la ferrihydrite Fe(OH)_3 am (brune) sont aussi très souvent rencontrés. Tous ces oxyhydroxydes sont décrits dans les Tableaux 2.1 et 2.2.

La formation de ces "oxydes de fer" est fonction des conditions du milieu: température, humidité, pH, potentiel redox.... La transformation d'un oxyde en un autre oxyde est possible, (Schwertmann et Taylor 1989 ; Schwertmann et Cornell 1991). Ces transformations, (Fig. 2.2 et 2.3) impliquent généralement la dissolution de l'oxyde et la précipitation en une nouvelle phase. La goethite et l'hématite sont thermodynamiquement les oxydes de fer les plus stables dans des conditions aérobiques et sont les plus répandus dans les sols et les sédiments. Certains oxydes se rencontrent fréquemment dans les colonnes d'eau, sous forme de particules mixtes, riches en fer (Buffle et al., 1988, Tipping et al., 1981). Ces particules s'accumulent généralement à l'interface redox dans les eaux naturelles.

Depuis une trentaine d'années, le rôle clé des oxydes de fer dans la géochimie des éléments traces a largement été démontré: ce sont des échangeurs importants dans les sols, où ils régulent la concentration de ces éléments. (Mitchell et al., 1964; Jenne, 1968; Quirck et Posner, 1975).

Tableau 2.1: Les principaux oxydes et oxyhydroxydes de fer

Oxyhydroxydes		Oxydes	
Formule	Minéral	Formule	Minéral
α -FeOOH	Goethite	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ferrihydrite
β -FeOOH	Akaganéite	α -Fe ₂ O ₃	Hématite
γ -FeOOH	Lépidocrocite	γ -Fe ₂ O ₃	Maghémite
δ -FeOOH	Feroxyhyte	Fe ₃ O ₄	Magnétite

2.2.3. Dissolution des oxyhydroxydes de Fe(III)

La dissolution du Fe(III) est une réaction qui occupe une place centrale dans le cycle du fer au sein des eaux naturelles. Plusieurs mécanismes de dissolution sont proposés (Fig. 2.4).

2.2.3.1 Dissolution non réductrice

Les mécanismes de dissolution des oxydes ne faisant pas intervenir la réduction sont favorisés par la présence de protons et de ligands adsorbés, qui tendent à affaiblir les liaisons autour de l'atome central Fe(III), entraînant son détachement de la surface (Fig. 2.4a et 2.4b) (Stumm et Wieland, 1990).

2.2.3.2 Dissolution réductrice des oxyhydroxydes ferriques

La dissolution réductrice des oxydes ferriques peut suivre différents chemins réactionnels, résumés Figure 2.4c et 2.4d. On notera principalement la présence de groupes hydroxy de surface, de ponts oxo et hydroxo, intermédiaires indispensables au transfert d'électron. Un réducteur adsorbé peut facilement échanger des électrons avec le centre ferrique de la surface (Fig. 2.4c); le transfert d'électron conduit à la formation d'un réactif oxydé (radical) et de Fe(II) en surface. Fe(II) se détache beaucoup plus facilement de la surface que Fe(III); la liaison Fe(II) - O est beaucoup plus labile que Fe(III) - O, Fe(II) étant moins fortement lié au cristal.

Tableau 2.2: Caractéristiques physiques et chimiques des oxydes et oxyhydroxydes de fer (Schwertmann et Cornell 1991).

Mineral name :	Hematite	Maghemite	Magnetite	Goethite	Lepidocrocite	Ferrihydrite 5Fe ₂ O ₃ ·9H ₂ O Fe ₃ HO ₈ ·4H ₂ O Fe ₈ (OH) ₁₃ Fe ₂ O ₃ ±2FeOOH ·2.6H ₂ O	Feroxyhyte	Akaganéite
Formula :	α -Fe ₂ O ₃	γ -Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	α -FeOOH	γ -FeOOH		δ -FeOOH	β -FeOOH
Crystal system	Trigonal	Cubic or tetragonal	Cubic	Ortho-rhombic	Ortho-rhombic	Trigonal	Hexagonal	Tetragonal
Cell dimensions* (nm)	a = 0.50340 c = 1.3752	a = 0.834 or a = 0.8338 c = 2.5014	a = 0.839	a = 0.4608 b = 0.9956 c = 0.30215	a = 0.388 b = 1.254 c = 0.307	a = 0.508 c = 0.94	a = 0.293 c = 0.460	a = 1.048 c = 0.3023
Formula units, per unit cell, Z	6	8	8	4	4	4	2	8
Density (g.cm ⁻³)	5.26	4.87	5.18	4.26	4.09	3.96	4.2	3.56
Octahedral occupancy	2/3	-	-	1/2	1/2	>2/3	1/2	1/2
Maximal Al-for-Fe substitution	1/6	b	b	1/3	b	n.k.	n.k.	n.k.
Standard free energy of formation ΔG° (kJ mol ⁻¹)	-742.8	-683.8 -727.4	-1016.2	-489	-476.5	-696.0	n.k.	n.k.
Solubility product (pFe + 3 pOH)	42.2-43.3	40.5		43.3-44.0	40.6-42.	37.0-39.4	n.k.	n.k.
Type of magnetism	Weakly ferro-mag. or anti-ferromag.	ferrimag.	Ferrimag	Antiferro-mag.	Antiferro-mag.	Speromag.	Ferrimag	Antiferro-mag
Néel temperature (K)	955	n.k.	850	400	77	25-115	440	295

Points of zero charge (pzc) are generally between pH 7-8.
 a Changes with substitution for Fe by cations of different radii.
 b Al-substitution possible but maximum not known
 n.k. = not known.

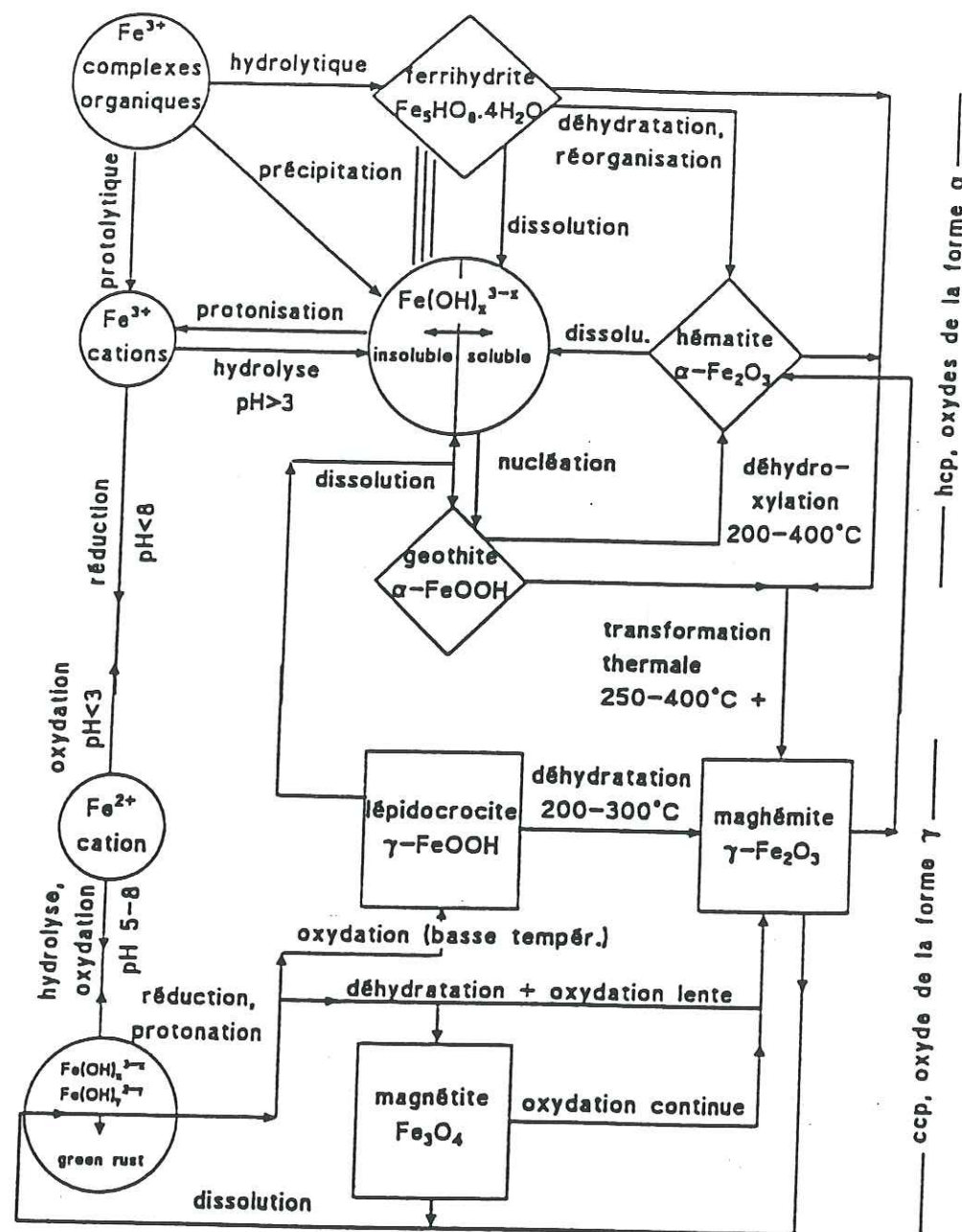


Figure 2.2 Différentes voies de formation et de transformation des oxydes et hydroxydes de fer dans les sols (d'après Schwertmann et Taylor, 1989)

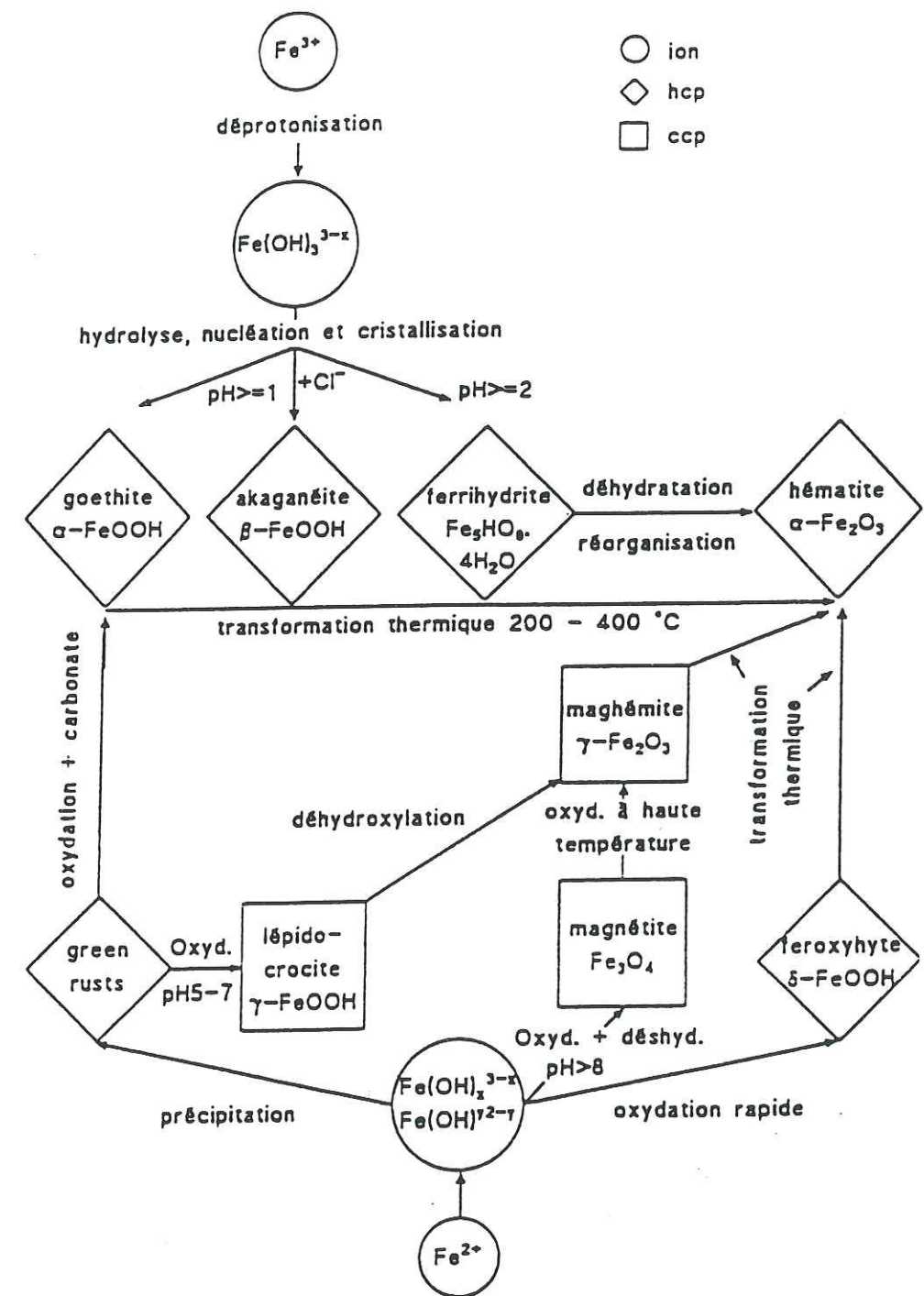


Figure 2.3 Représentation schématique des différentes voies de formation et transformation des oxydes et oxyhydroxydes de fer en conditions non contrôlées (d'après Schwertmann et Cornell, 1991)

Un autre chemin réactionnel considère le Fe(II) comme espèce réductrice. Dans ce cas, le transfert d'électrons n'est efficace que dans la mesure où Fe(II) est complexé, favorisant une dissolution rapide (Fig 2.4.d). Dans les milieux naturels, les ligands organiques ont un rôle essentiel dans ce processus de dissolution. Ces ligands sont bien souvent des exsudats algales et racinaires, mais aussi des produits de fermentation. Une telle complexation par des ligands oxygénés est très efficace vis à vis de la dissolution réductrice, (Luther, 1990). Bien que thermodynamiquement favorable, pour certains ligands organiques, une telle réaction ne peut avoir lieu qu'en présence de lumière.

2.2.3.3 Dissolution photoinduite

Ce mécanisme photochimique est décrit Figure 2.4.e. Bien que réducteurs du fer ferrique, de nombreuses espèces organiques ne s'oxydent pas en présence de Fe(III) pour des raisons cinétiques. Ainsi, dans les zones photiques, la dissolution réductrice des solides ferriques est induite par la lumière. La dissolution photochimique a été largement étudiée (Waite et Morel, 1984a, 1984b; Waite et al., 1988; Sulzberger, 1989; Siffert et Sulzberger, 1991). Il a été montré que cette réaction a lieu via l'adsorption d'un donneur d'électron (oxalate), et le taux de dissolution est proportionnel à la concentration du complexe de surface qui agit comme chromophore.

Ce chemin réactionnel conduisant à la dissolution réductrice des oxyhydroxydes ferriques en zones oxygénées permet d'expliquer la présence d'une concentration non négligeable de Fe(II) dans les milieux oxiques.

2.2.4. Mobilité du fer et précipitation de composés ferreux

Le fer ferreux, contrairement à l'espèce ferrique, est stable en absence d'oxygène, i.e. dans les sédiments et les couches anoxiques de lacs eutrophes. Cette forme est très soluble et n'est que très faiblement complexée. Toutefois, la concentration de fer ferreux peut être contrôlée par la formation de phases solides telles que la sidérite, FeCO_3 , les phases amorphes de sulfure de fer, FeS .

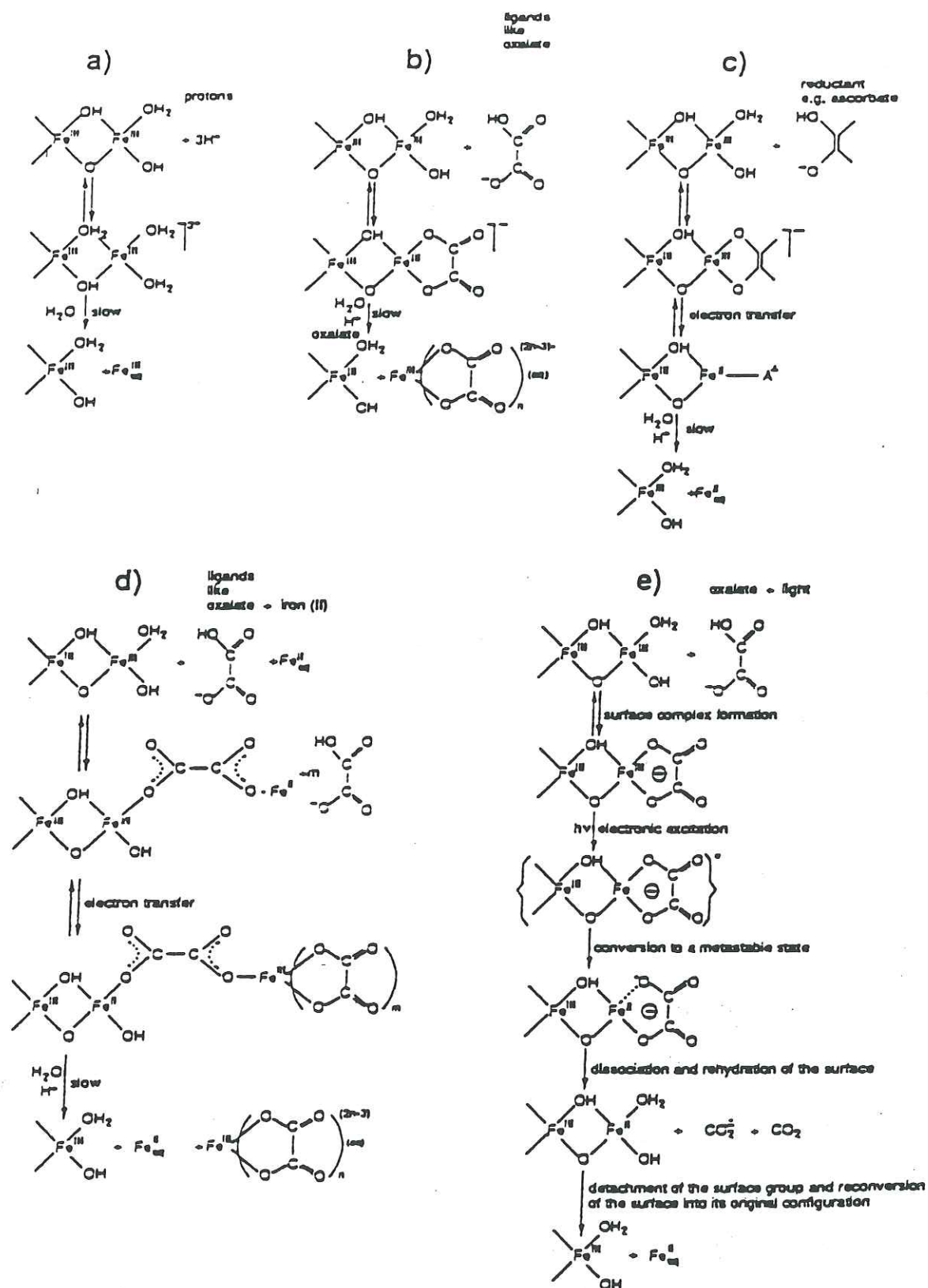


Figure 2.4 Représentation schématique des différents modes de dissolution des surfaces ferriques (adaptée de Sulzberger et al., 1989 et Hering et Stumm, 1990).

Le diagramme Eh-pH (Fig. 2.5), indique que l'espèce Fe(II) domine sur un large spectre de conditions pH et Eh. C'est pour cela une des principales formes de transport du fer dans les milieux aqueux.

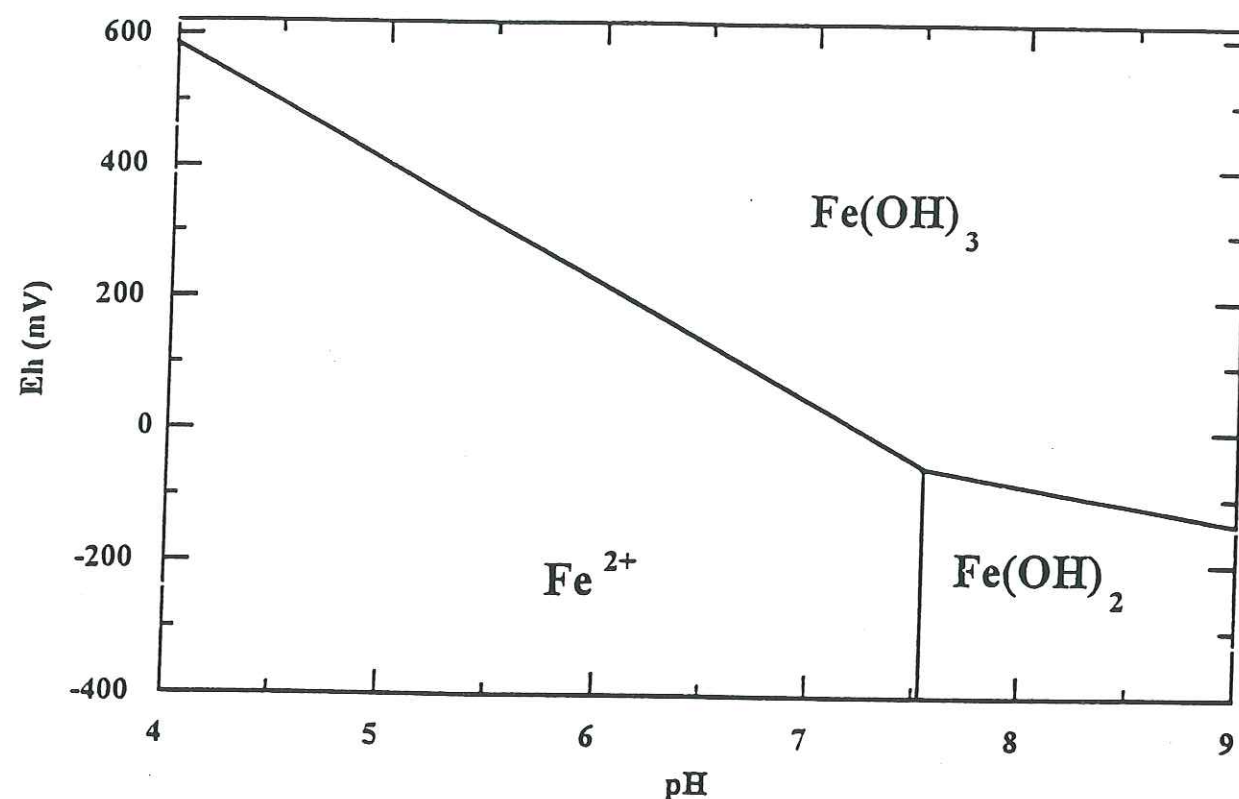


Figure 2.5 Diagramme Eh-pH du fer.

2.2.5. Le cycle du fer

Le cycle du fer peut être résumé par la Figure 2.6, figure qui illustre les processus redox typiquement observés dans les sols, sédiments, et eaux, et tout spécialement à l'interface oxygène-anoxique. Ce cycle inclut l'oxydation du fer ferreux par l'oxygène, catalysée par la surface, et la dissolution réductrice des oxyhydroxydes de Fe(III) par des ligands organiques, dissolution éventuellement photocatalysée dans les eaux de surface, appelée zone photique. L'oxydation du Fe(II) est accompagnée par l'adsorption et/ou la coprécipitation de composés (métaux lourds, composés organiques) par/dans les colloïdes ainsi formés. La réduction des

précipités de Fe(III) entraîne le relargage de ces composés dans la colonne d'eau. Dans l'ensemble, le cycle redox du fer joue un rôle majeur sur la mobilité des espèces présentes dans la colonne d'eau, et de ce fait il est étroitement lié aux cycles de nombreux autres éléments tels que les métaux lourds (Jordi et al., 1995).

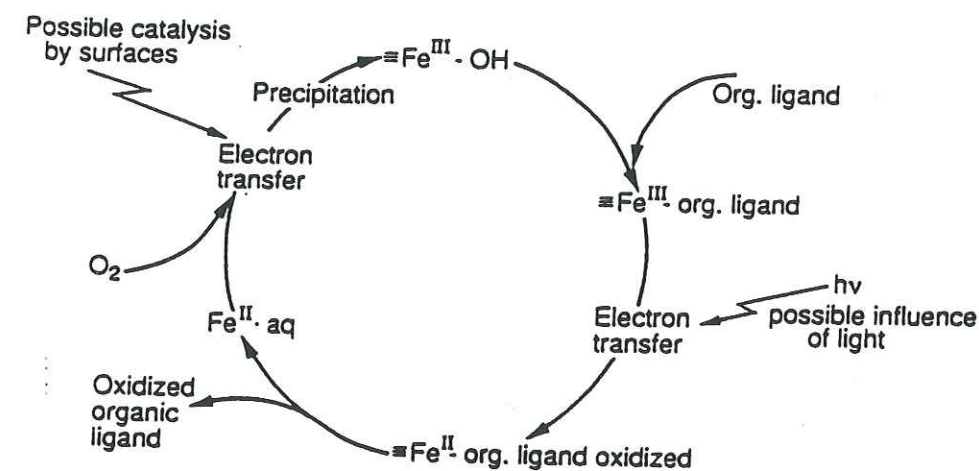


Figure 2.6 Représentation schématique du cycle redox aquatique du fer (Stumm et Morgan, 1981).

2.3 CHIMIE DE SURFACE DES OXYDES DE FER

2.3.1. Généralités

Ces oxydes sont d'importants adsorbants dans la nature. Cette très grande réactivité résulte de leur tendance à se disperser dans les sols et sédiments, sous forme de particules très fines. Ces oxydes vont recouvrir les particules de sols, les minéraux..... (Tab.2.3). De

nombreux travaux ce sont déjà intéressés à l'adsorption de métaux à la surface d'oxydes et oxyhydroxydes de fer. Un ouvrage complet (Dzombak et Morel, 1990) a été consacré à l'étude de l'adsorption, fournissant à la fois des données thermodynamiques et des informations sur le processus même. Les mécanismes ne sont pas encore totalement élucidés, toutefois la figure 2.7 en présente les principaux aspects, (Sposito, 1992; Charlet, Manceau, 1993). Ainsi en surface il peut aussi se former (1) adsorption d'un ion via la formation d'un complexe de sphère externe (a); (2) perte de la sphère et formation d'un complexe de sphère interne (b); (3) diffusion dans le réseau et substitution isomorphique dans le minéral (c); (4) et (5), diffusion latérale rapide et formation soit d'un polymère de surface (d), soit adsorption sur un angle du minéral (e); croissance des particules, polymère de surface et fixation dans le réseau cristallin (f); finalement l'ion adsorbé peut diffuser de nouveau dans la solution, soit du fait d'un équilibre thermodynamique, soit à cause d'une réaction redox de surface (g). (Sposito, 1986; Mc Bride, 1989; Bruemmer et al., 1988; Gerth et al. 1993)

2.3.2. Le modèle de complexation

Pour l'essentiel, l'adsorption d'éléments traces sur les oxydes résulte en une variation de pH de la solution due à une libération nette de protons à la surface des particules (Quirk et Posner, 1975; Forbes et al., 1976; Benjamin et Leckie, 1981). Ces surfaces se comportent comme des amphotères et de ce fait présentent une charge protonique positive aux faibles pH, et une charge protonique négative à hauts pH. Pour des particules sans charge structurale permanente, on définit le point de charge nulle, noté PZC, comme le point de charge protonique nette nulle (PZNPC) (Sposito, 1984), c'est à dire, le pH où la charge protonique nette en surface est nulle. Les oxydes de fer ont un PZC proches de la neutralité (Tab 2.3), entre 6 et 8 ce qui leur permet d'adsorber électrostatiquement soit des espèces chargées positivement, ($\text{pH} > \text{PZC}$) et des anions ($\text{pH} < \text{PZC}$).

Pour décrire ce phénomène de surface, différents modèles ont été développés (Stumm, 1992; Sposito, 1984; Sigg et al., 1992). Les modèles les plus communément utilisés sont le *modèle à capacitance constante*, le *modèle de la double couche diffuse* et le *modèle de la triple couche*. Nous utiliserons le modèle à capacitance constante. Son application est restreinte à la description de fortes interactions métal-surface et à un milieu à force ionique constante.

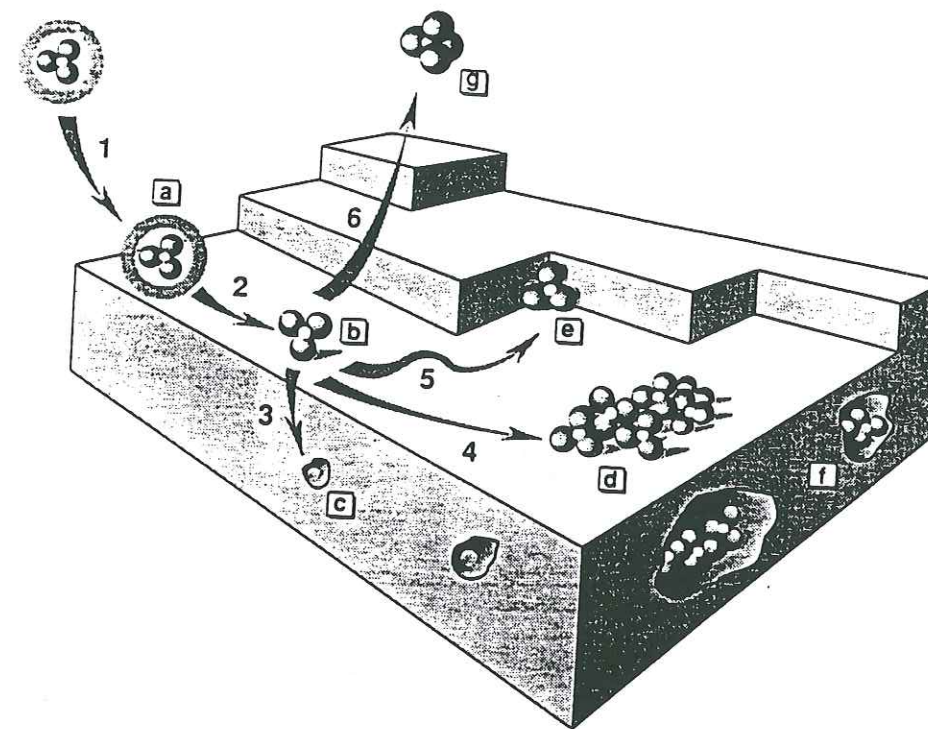


Figure 2.7 Les différents mécanismes de sorption d'un ion à l'interface minéral-eau (Sposito, 1992).

2.3.2.1. Les groupes fonctionnels de surface

Lors de l'interaction entre un oxyde de fer et les molécules d'eau, celles-ci s'accrochent en surface et les ions hydrogène migrent vers la couche d'oxygène en surface de l'oxyde. La surface s'hydrate, (Fig 2.8), il en résulte des groupements OH de surface qui, suivant le domaine de pH réagissent différemment (Westall J.C., 1986). Les groupes de surface peuvent gagner ou libérer des protons, mais aussi participer à des réactions de complexation impliquant l'adsorption d'ions métalliques.

En fait les surfaces possèdent plusieurs sites différents. En se basant sur des données cristallographiques, Hiemstra et al. (1989) ont proposé un modèle d'adsorption multisite, *Multisites Proton Adsorption Model* (MUSIC). Ce modèle suppose la formation de complexes simplement, doublement et triplement coordonnés sur les sites. La densité de ces différents

sites varie d'une face du cristal à l'autre. Pour adapter ce modèle à notre étude, des connaissances détaillées des différents plans cristallins sont nécessaires, et ne sont pas disponibles du fait de la taille des nanoparticules. Expérimentalement, une description impliquant un seul type de groupes OH suffit pour modéliser les données de complexation et pour ce travail le modèle utilisant un site simple a été utilisé.

Tableau 2.3: Caractéristiques de surface des principaux oxydes et oxyhydroxyde de fer

	Hématite (a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Goethite (b) $\alpha\text{-FeOOH}$	Lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$	HFO (e)
PZC	8.48	8.49	7.3 (c)	8.29
$\log b_{1,1,0}$	8.08	7.47	6.45 (c)	7.62
$\log b_{-1,1,0}$	-8.82	-9.51	-8.13 (c)	-8.97
Surface Spécifique (m^2/g)	109.3	39.9	83 (d)	224

(a) Cette étude

(d) Sorensen et Thorling (1991)

(b) Lövgren et al. (1990)

(e) Spadini et al. (1994)

(c) Zhang et al. (1992)

2.3.2.2 Les équilibres de surface

Afin de faciliter la représentation schématique des réactions de surface, le groupement hydroxyle à la surface des oxydes et oxyhydroxydes de fer a été représenté par $\equiv\text{FeOH}$.

Pour obtenir une bonne description d'un système ternaire $\text{H}^+ - \equiv\text{FeOH} - \text{Me}^{n+}$, il est indispensable, dans un premier temps, de caractériser de façon détaillée le système binaire $\text{H}^+ - \equiv\text{FeOH}$.

Dans le cas à deux composantes, la réaction décrivant les équilibres acido-basiques en surface peut être formulée de la manière suivante:

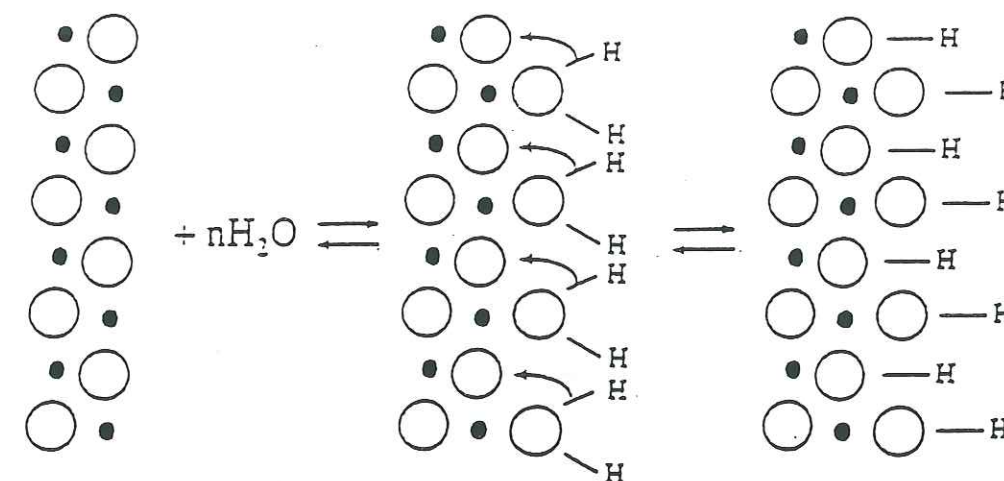
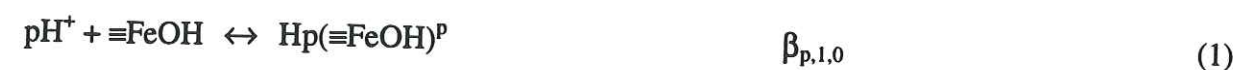


Figure 2.8 Modèle simplifié de l'hydratation d'une surface

De la même manière qu'en solution, les cations métalliques peuvent se lier aux groupements OH de surface et former des complexes de surface (Hohl et Stumm, 1976). L'adsorption est donc assimilable à une complexation classique.

L'équilibre impliquant les trois composantes H^+ , $\equiv\text{FeOH}$, Me^{n+} est décrit par l'expression générale:



Pour la modélisation des systèmes binaire et ternaire le programme GRFIT (Ludwig C.) a été utilisé.

Il faut noter que la formation de complexes à l'interface va engendrer une accumulation de charges en surface. Les constantes d'équilibre apparentes dépendent donc de cette charge de surface représentée par une énergie coulombique. Pour recalculer les constantes

conditionnelles correspondantes, valides pour une charge de surface nulle, ie les constantes intrinsèques, l'équation suivante a été utilisée:

$$\beta_{p,l,r}^{int} = \beta_{p,l,r}^{app} e^{(p+r)F\Psi/RT} \quad (3)$$

pour laquelle Ψ représente le potentiel de surface.

2.3.2.3 Le modèle à capacitance constante

L'effet de la charge sur la complexation est prise en compte en introduisant des constantes de formation dépendantes de la charge (cf. Eq.3). De nombreux modèles décrivent ces effets électrostatiques et le modèle utilisé pour cette étude est le modèle à capacitance constante (Morel F.M.M., Yeasted J.G., et Westall J.C., 1981). Ce modèle décrit avec succès la formation de complexes de sphère interne. Le potentiel de surface Ψ est relié à la charge de surface σ par l'équation:

$$\Psi = \frac{\sigma}{\kappa} \quad (4)$$

κ est la capacitance spécifique ($C/V.m^2$). En quantité électrostatique (C/m^2) la charge de surface est obtenue à partir de la relation

$$\sigma = \frac{T_{\sigma} \cdot F}{s \cdot a} \quad (5)$$

s est la surface spécifique (m^2/g) et a représente la concentration en solide (g/l), et

$$T_{\sigma} = \sum p \beta_{p,l,0}^{int} e^{-pF\Psi/RT} h^p b + \sum p \beta_{p,l,r}^{int} e^{-((p+r)F\Psi)/RT} h^p b c^r$$

En combinant les équations (4) et (5), on peut exprimer le potentiel par l'équation,

$$\Psi = \frac{T_{\sigma} \cdot F}{s \cdot a \cdot \kappa} \quad (6)$$

2.3.3. Adsorption de l'uranyle sur les oxydes et oxyhydroxydes de fer

L'adsorption est un mécanisme essentiel pour limiter la migration de l'uranium dans les eaux souterraines. Ces dix dernières années de nombreuses études ont été réalisées (revue dans Waite et al. 1994), et pour l'essentiel ces études ont porté sur des systèmes simples.

Pour les systèmes binaires simples UO_2^{2+} - oxydes de fer, tous les auteurs s'accordent à dire que l'uranyle forme de très forts complexes en surface. Starik et al. (1958) ont étudié l'adsorption de traces d'uranium (VI) sur des oxyhydroxydes de fer et ont prouvé que le maximum d'adsorption était atteint dès pH 5. Cette conclusion a été confirmée par les travaux de Hsi et Langmuir (1986), montrant que l'uranium était très fortement adsorbé à la surface de la Goethite α -FeOOH et de l'hydroxyde amorphe $Fe(OH)_3$ am. Payne et al. ont en particulier observé que sur la ferrihydrite le pic d'adsorption se situe entre pH 4 et pH 5.

Toutefois pour un système plus complexe, en présence de carbonates, forts complexants de l'uranyle en systèmes naturels, (Giblin et al., 1981) les avis divergent quant aux formes adsorbées mais l'ensemble des études montrent que le comportement de U(VI) en présence de carbonates est modifié à haut pH, l'adsorption de l'uranyle diminue (Tripathi, 1983; Hsi et Langmuir, 1986) (Fig. 2.9). Les mêmes résultats ont été obtenus par Ho et al. Pour l'adsorption de l'uranyle sur l'hématite (Ho et Doern, 1985; Ho et Miller, 1986) et sur la magnétite (Sagert et al., 1989). Tous ont suggéré la formation du complexe carbonaté en surface, $(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$.

De récents travaux menés par Waite et al. (1994), appuyés par la spectroscopie EXAFS tendent à contredire certains résultats, à savoir qu'en présence de carbonates il se formerait un complexe 1:1 uranyle:carbonate et non le complexe 2:1 proposé par Ho et Miller (1985), et que, dans tous les cas, les espèces polynucléaires ne se forment pas en surface.

La présence d'acide humique a un effet controversé sur l'adsorption de l'ion uranyle, elle peut, selon les conditions expérimentales favoriser (Payne et al., 1995) ou inhiber (Ho et Miller, 1985) cette adsorption.

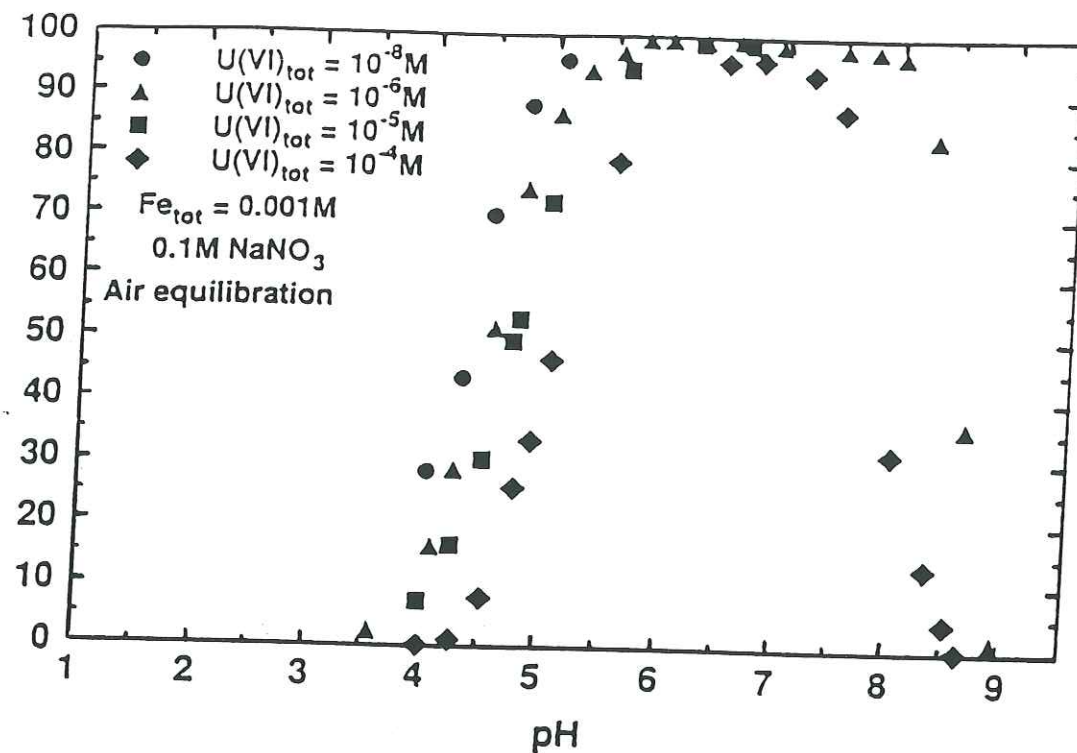


Figure 2.9 Adsorption de U(VI) sur la ferrihydrite en fonction du pH et de $[U(VI)]_0$, dans $NaNO_3$ 0.1 M en présence de CO_2 (Waite et al, 1994).

2.4. REACTIONS REDOX CONCERNANT Fe(II) ET U(VI)

2.4.1. La chimie du Fe(II) de surface

A l'interface oxique-anoxique, le fer présent est impliqué dans un cycle où, alternativement, il peut être réduit ou oxydé. Ces changements cycliques de degré d'oxydation vont donc créer localement des flux d'électrons pouvant influencer le cycle redox d'éléments présents dans la colonne d'eau. Selon les conditions rencontrées, l'une ou l'autre des formes du fer peut être stabilisée. Ainsi, la Figure 2.10 représentant le potentiel redox à pH 7 de divers couples Fe(III) / Fe(II), montre que Fe(III) complexé par des ligands oxygénés est nettement stabilisé, rendant le Fe(II) beaucoup plus réducteur que Fe^{2+} . De même, les minéraux de Fe(II), d'un point de vue thermodynamique, sont de très puissants réducteurs. Ainsi, Stumm et Sulzberger (1991) tendent à conclure que des complexes de surface de Fe^{2+} adsorbé (sphère interne) sur des oxydes sont plus réducteurs que Fe^{2+} en solution. Cette idée avait déjà été avancée par Wehrli B., (1990), qui obtenait pour le couple $(\equiv FeO)_2Fe(III)^+ / (\equiv FeO)_2Fe(II)$ une

valeur $Eh^\circ = 0.36V$, valeur nettement inférieure au $Eh^\circ = 0.77V$ de Fe^{3+}/Fe^{2+} en solution homogène. Il est donc possible de penser que de telles espèces réductrices peuvent se trouver impliquées dans des transformations redox thermodynamiquement difficiles et même impossible en solution. Wersin et al. (1994), dans une étude détaillée ont montré l'efficacité de la pyrite FeS_2 en tant que réducteur de l'uranium. D'autres études ont, elles, mis en évidence le caractère réducteur du Fe(II) adsorbé sur des surfaces d'oxydes de fer. Klausen et al. (1995) ont observé la réduction des nitrobenzènes par le fer ferreux adsorbé sur la magnétite et Sørensen et Thorling (1991) celle des nitrites par le Fe(II) adsorbé sur la lépidocrocite, dans les deux cas, le Fe^{2+} en solution est inefficace. De la même façon, Cui et Erickson (1996) n'ont obtenu la réduction du pertechnetate TcO_4^- qu'en milieu hétérogène.

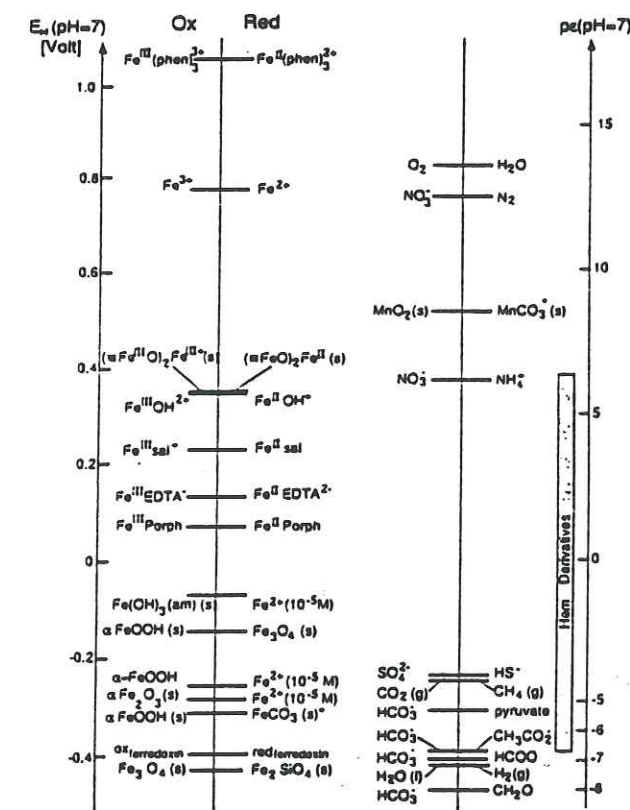
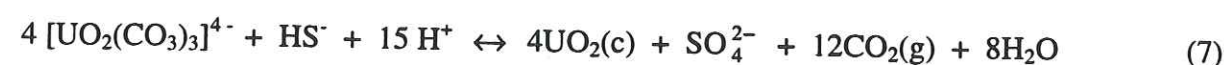


Figure 2.10 Représentation de couples redox du fer à pH = 7 (Stumm et Sulzberger, 1991)

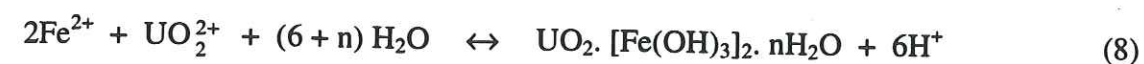
2.4.2. Réduction de l'ion uranyle: état de l'art

Le cycle de l'uranium comme celui de nombreux éléments traces est couplé aux cycles des éléments majeurs dans les systèmes naturels. La grande labilité des électrons de la couche 4f implique que l'uranium est un élément redox très sensible. Le cycle géochimique de l'uranyle, étroitement lié à celui du fer a été très largement étudié. La Figure 2.11 représente l'association U/Fe à l'interface redox. Dans des conditions réductrices, l'uranium précipite sous forme d'uraninite et le fer est présent sous sa forme réduite Fe^{2+} . A l'interface, U(VI) est relâché alors que Fe(II) est oxydé en Fe(III) et précipite en oxyhydroxyde. Bruno et al. (1995) ont décrit et modélisé un cycle combiné du fer et de l'uranium au cours duquel les deux espèces coprécipitent en $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et $\text{UO}_2(\text{OH})_2$. Dans les systèmes naturels, d'autres mécanismes ont été proposés. Une première étape correspond à la réduction des sulfates par le fer, l'uranium est ensuite réduit par les sulfures. Langmuir (1978), Klinkhammer et Palmer (1991) ont proposé la réaction suivante:



Lovley et Phillips (1991) ont discuté le rôle des microorganismes sur la réduction de l'uranyle et il apparaît que la réduction enzymatique de U(VI) par les sulfures est beaucoup plus rapide qu'une réduction "nonenzymatique".

Nous avons dans le chapitre précédent très largement discuté l'importance du Fe(II) dans les systèmes hétérogènes, et il est évident qu'adsorbé, le fer ferreux présente un très fort caractère réducteur. Toutefois, très peu d'études se sont intéressées à la réduction de l'uranyle par Fe(II). Langmuir (communication personnelle) a cependant proposé la réaction suivante:



Ce processus n'a actuellement reçu qu'un intérêt limité. Wersin et al. (1994) ont étudié par FTIR l'adsorption de l'uranyle sur la pyrite et ont ainsi pu observer l'apparition d'une phase mixte contenant de l'uraninite. Il est important de souligner qu'aucune donnée n'est disponible et qu'aucun mécanisme n'a été proposé pour décrire ce processus redox.

Le présent mémoire démontre qu'un autre mécanisme que l'adsorption-coprécipitation est à l'oeuvre dans les systèmes réducteurs riches en Fe(II), à savoir, la réduction de l'uranium (VI) peut dans certaines conditions être le mécanisme prédominant qui contrôle la sédimentation de l'uranium.

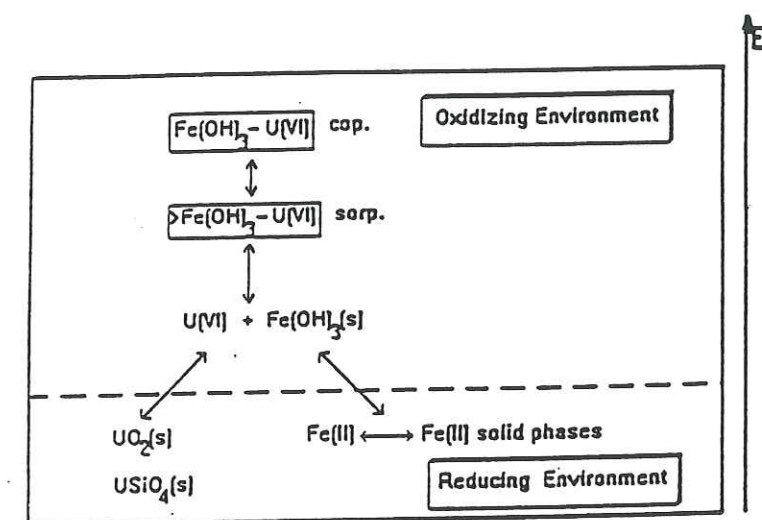


Figure 2.11 Aperçu schématique du couplage U/Fe à l'interface anoxique/oxique (Jordi et al., 1995)

Chapitre 3

Un réacteur naturel :

Le lac d'Aydat

3.1 INTRODUCTION

L'interface eau-sédiment est une zone de très forte réactivité biogéochimique. Afin d'identifier les principales réactions, de déterminer leur cinétique et d'estimer les flux d'éléments chimiques, une équipe pluridisciplinaire comportant géochimistes (spécialistes des interactions eau-roche, des sédiments, de la matière organique), hydrodynamiciens, biologistes et microbiologistes s'est réunie pour étudier conjointement un même site lacustre, le lac d'Aydat.

Le lac d'Aydat est un lac eutrophe, et la colonne d'eau est saisonnièrement stratifiée ou homogène. Le cycle du fer dans un tel lac est schématisé Fig. 3.1. Pendant la stratification (Juin-Octobre), le lac développe un hypolimnion anoxique riche en Fe(II). A cette période, dans son hypolimnion, le lac présente toutes les conditions utilisées en laboratoire, et apparaît comme un réacteur naturel idéal.

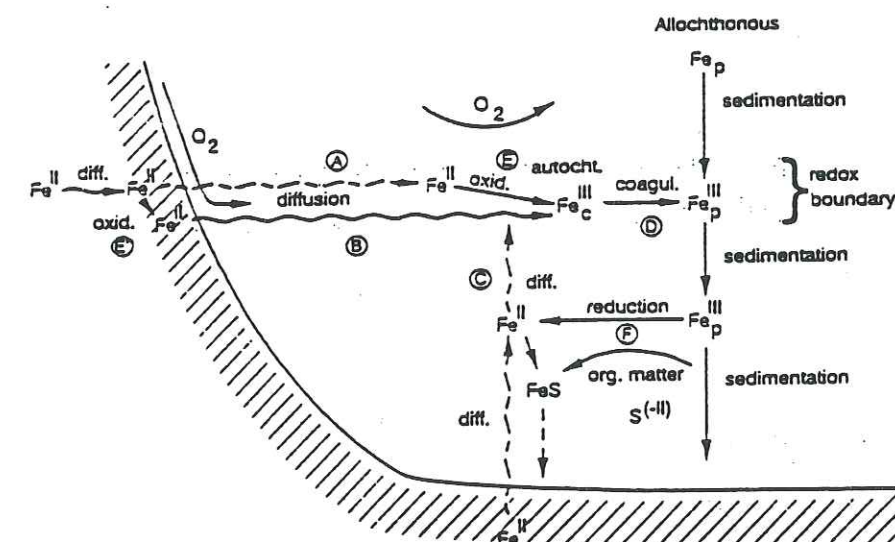


Figure 3.1 Transformations physico-chimiques du fer à la frontière redox dans un lac saisonnièrement anoxique. (A) Diffusion du Fe(II) dissous; (B) diffusion du Fe(III) colloïdal; (C) diffusion du fer ferreux; (D) coagulation et sédimentation des espèces ferriques; (E, E') hydrolyse oxydante; (F) dissolution réductrice des espèces Fe(III). Fe^{II}=fer ferreux dissous, Fe^{III}_C=Fe(III) colloïdal, Fe^{III}_P=Fe(III) particulaire, Fe_P=fer particulaire

3.2 DESCRIPTION DU SITE

3.2.1. Situation géographique

Le lac d'Aydat s'étend dans la partie sud de la chaîne des Puys, à 20 km de Clermont-Ferrand, dans le Parc Naturel Régional des Volcans d'Auvergne. Le lac se situe à 825 m d'altitude. Outre les précipitations atmosphériques, le lac est alimenté par la Veyre, rivière qui prend sa source à 7 km en amont du plan d'eau. La Veyre se jette dans le lac dans sa partie Sud-Ouest et en ressort dans sa partie Est pour suivre son cours jusqu'à l'Allier. La superficie du lac est de 60 ha (Millérioux 1976). La carte bathymétrique du lac, réactualisée par Gaillard et Rabouilli est présentée Figure 3.2. La profondeur moyenne est de 8.6 m, avec un maximum à 15 mètres. L'activité humaine autour du lac est essentiellement agricole, avec une très nette prédominance de l'élevage intensif en amont du plan d'eau..

3.2.2. Contexte géologique

Le lac d'Aydat doit son origine à un barrage naturel de la vallée de la Veyre par une coulée de lave due à l'éruption des volcans jumeaux de la Vache et de Lassolas, (Fig.3.3). Bouchet C. (1987) a pu évaluer l'âge de la coulée à 7650 ± 350 ans, par une datation au carbone 14 du bois fossilisé.

Le lac est cerné d'une part, dans sa partie Est par les basaltes de la Cheire d'Aydat et, d'autre part, dans les régions Sud et Ouest par des granodiorites dont la composition est donnée dans le Tableau 3.1. La Veyre coule essentiellement sur des roches volcaniques puis sur le sol granodioritique à l'entrée du lac.

Tableau 3.1: Composition chimique (en %) des granodiorites d'Aydat d'après Bouchet (1987).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O	FeO	MgO	CuO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	H ₂ O
67.3	16.25	2.05	2.0	1.5	3.65	3.7	2.7	0.45	0.1	0.45	0.1

3.2.3. Bilan hydrique

Le lac est principalement alimenté par la Veyre, les précipitations atmosphériques, évaluées à 1184 mm sur une période de 30 ans (1961-1990) et le ruissellement de surface au niveau des rives. L'eau est évacuée du lac par la sortie de la Veyre, l'évaporation, calculée par Bouchet (1987) et estimée à 700 mm et l'infiltration. Le flux annuel d'entrée a été estimé à $0.27 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et égal au flux de sortie. Le temps de résidence moyen des eaux du lac est d'environ 6 mois.

Les caractéristiques du lac sont regroupées dans les Tableau 3.2 pour les données physiques et Tableau 3.3 pour les données concernant l'uranium dans le lac.

3.3 CHOIX DU SITE

L'utilisation d'engrais dans les zones agricoles et l'emploi de détergents chimiques contribue à l'augmentation des teneurs en éléments nutritifs dans les eaux. Le phosphore, élément nutritif étroitement lié au cycle du fer limite la croissance planctonique et apparaît comme un facteur essentiel favorisant le mécanisme d'eutrophisation du lac, entraînant ainsi la dégradation de l'eau du lac.

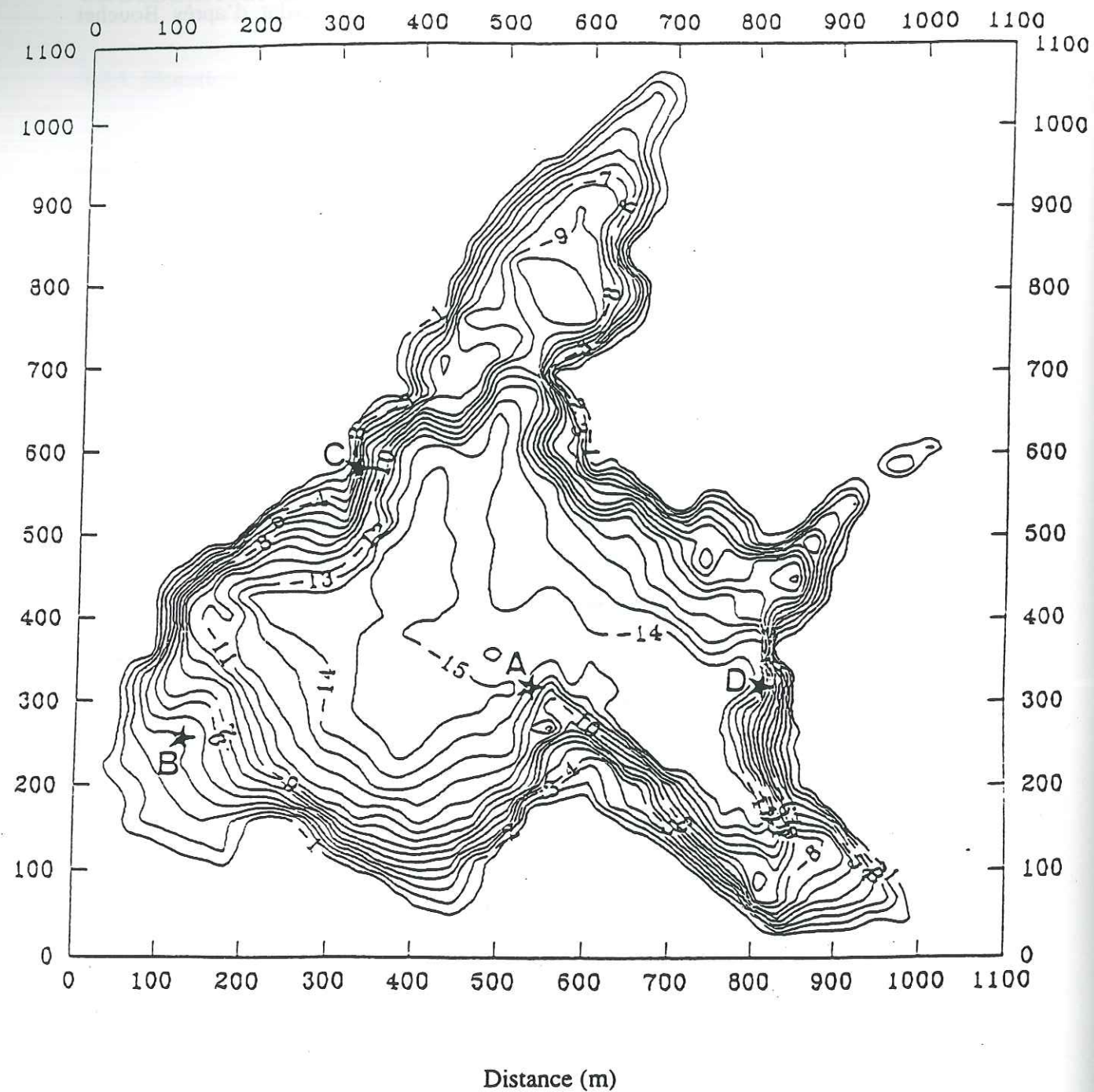


Figure 3.2 Carte bathymétrique du lac d'Aydat (Rabouille et Gaillard, non publiée)

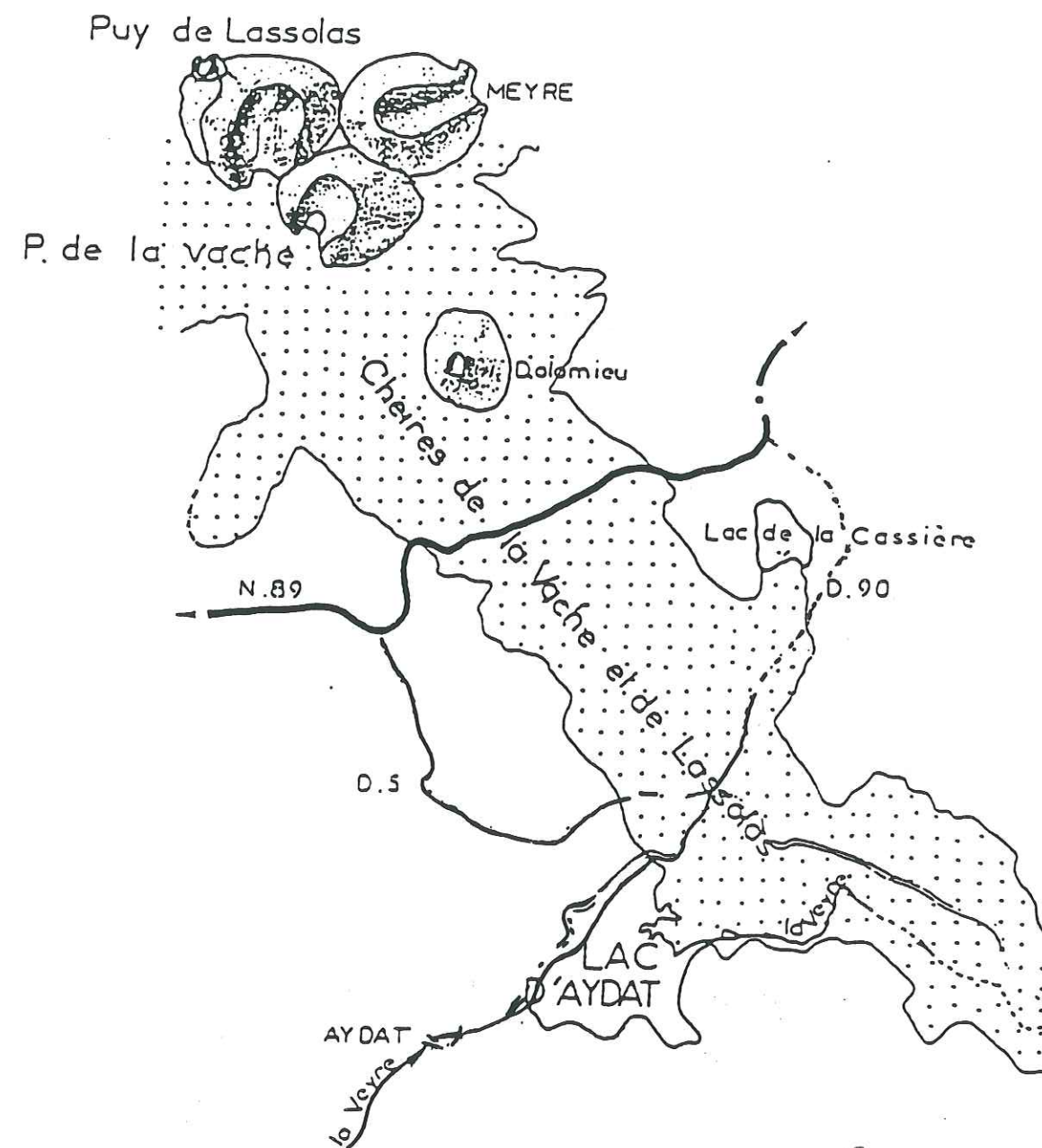


Figure 3.3 Formation du lac d'Aydat.

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.
 MAISON DES GEOSCIENCES
 DOCUMENTATION
 B.P. 53
 F. 38041 - GRENOBLE CEDEX
 Tél. 04 76 63 54 27 - Fax 04 76 51 40 58
 Mail : ptalour@ujf-grenoble.fr

Tableau 3.2: Données caractéristiques du lac d'Aydat (Puy de Dôme, France)^a

Volume:	Total	V	5.2 10 ⁶ m ³
	Epilimnion	V _E	3 10 ⁶ m ³
	Hypolimnion	V _H	2.2 10 ⁶ m ³
Surface	En surface	A _o	6 10 ⁵ m ²
	A la thermocline	A _{th}	3.6 10 ⁵ m ²
Profondeur moyenne	Totale	h=V/A _o	8.6 m
	Epilimnion	h _E =V _E /A _o	4.9 m
	Hypolimnion	h _H =V _H /A _{th}	6.16 m
Débit		Q	0.029 10 ⁶ m ³ .j ⁻¹
Temps de résidence		τ _w =Q/A _o	177 jours

^a Les données (volume, surface) sont arrondies pour faciliter les considérations quantitatives

Tableau 3.3: L'uranium dans le lac d'Aydat ^b

Quantité dans le lac	M	0.73 mol
Concentration moyenne	C	0.14 nM
Entrée par la Veyre	I	1.2 10 ⁻² mol.j ⁻¹
Perte par la Veyre	O	7.35 10 ⁻³ mol.j ⁻¹
Temps de résidence	τ=M/I	61 j

^b Ces données sont des valeurs moyennes calculées sur une année entre Septembre 1993 et Septembre 1994

Le lac d'Aydat est caractérisé par deux périodes de stratification: une de forte intensité qui débute au printemps pour atteindre son maximum vers la fin de l'été (octobre), période pendant laquelle le lac développe un hypolimnion anoxique caractérisé par un abaissement de température, une chute de la teneur en oxygène et une augmentation de la concentration en Fe(II) dissous à la frontière oxygène-anoxique (Fig. 3.4). La seconde de faible amplitude apparaît en hiver lorsque le lac est gelé. En période anoxique, le fond du lac est enrichi en Fe(II) dissous (Fig. 3.5). Cet enrichissement peut être en partie dû à la dissolution réductrice des oxydes Fe(OH)₃ à la frontière redox, et à la diffusion du fer ferreux hors du sédiment..

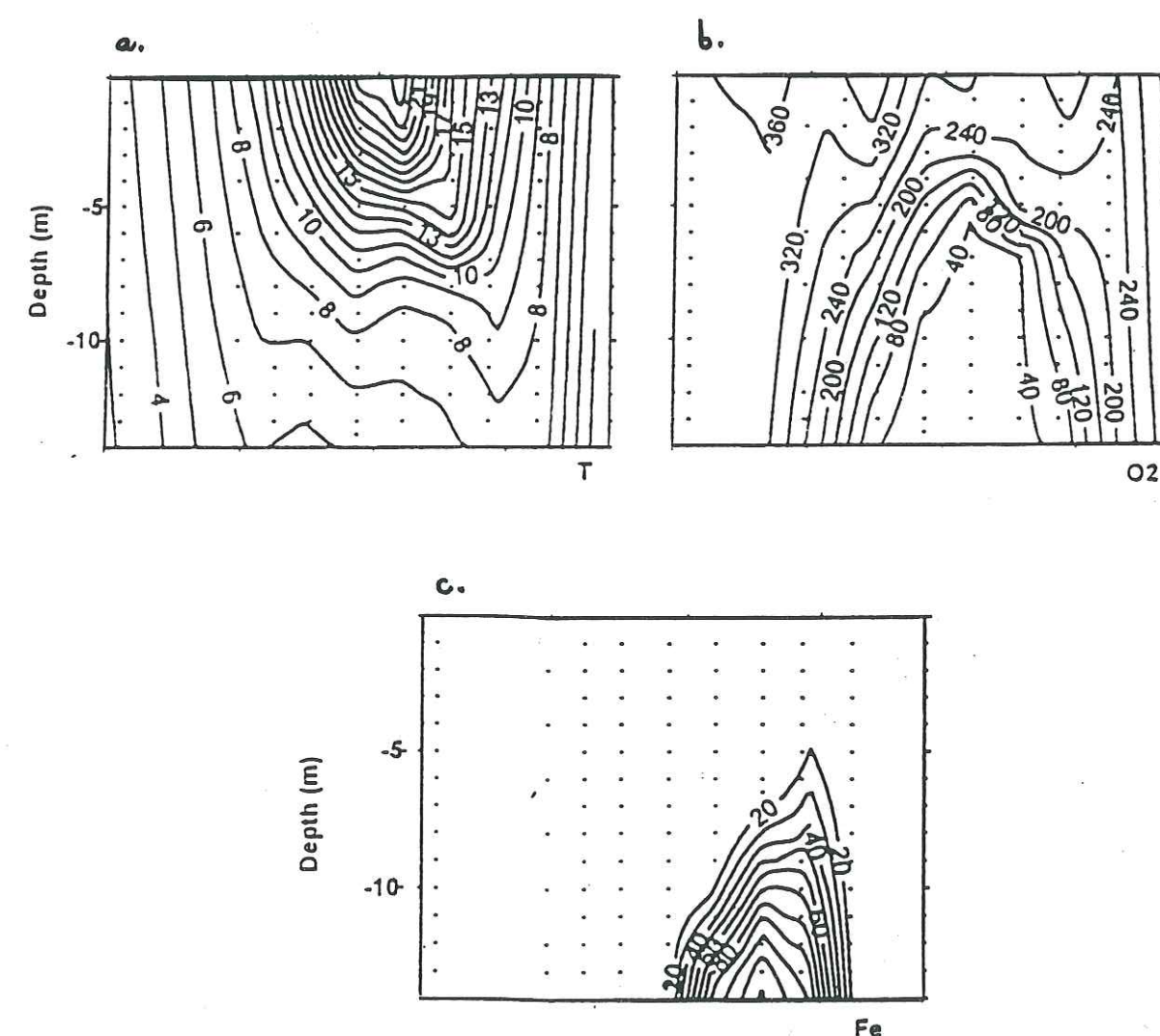


Figure 3.4 Evolution spacio-temporelle en 1994 (a) de la Température (°C), (b) de l'oxygène dissous, et (c) Fer dissous (μmol.l⁻¹) (Viollier E., 1995).

Par ailleurs, toujours en période de stratification maximale, il semblerait que le fond du lac contienne des particules de fer (Fig. 3.6). Le fer ferreux diffusant du sédiment à travers la colonne d'eau lorsque l'hypolimnion est anoxique précipite à proximité de l'interface redox. Il est donc possible de retrouver du fer sédimenté dans les trappes à sédiment même sous des conditions anoxiques (Davison et al., 1982).

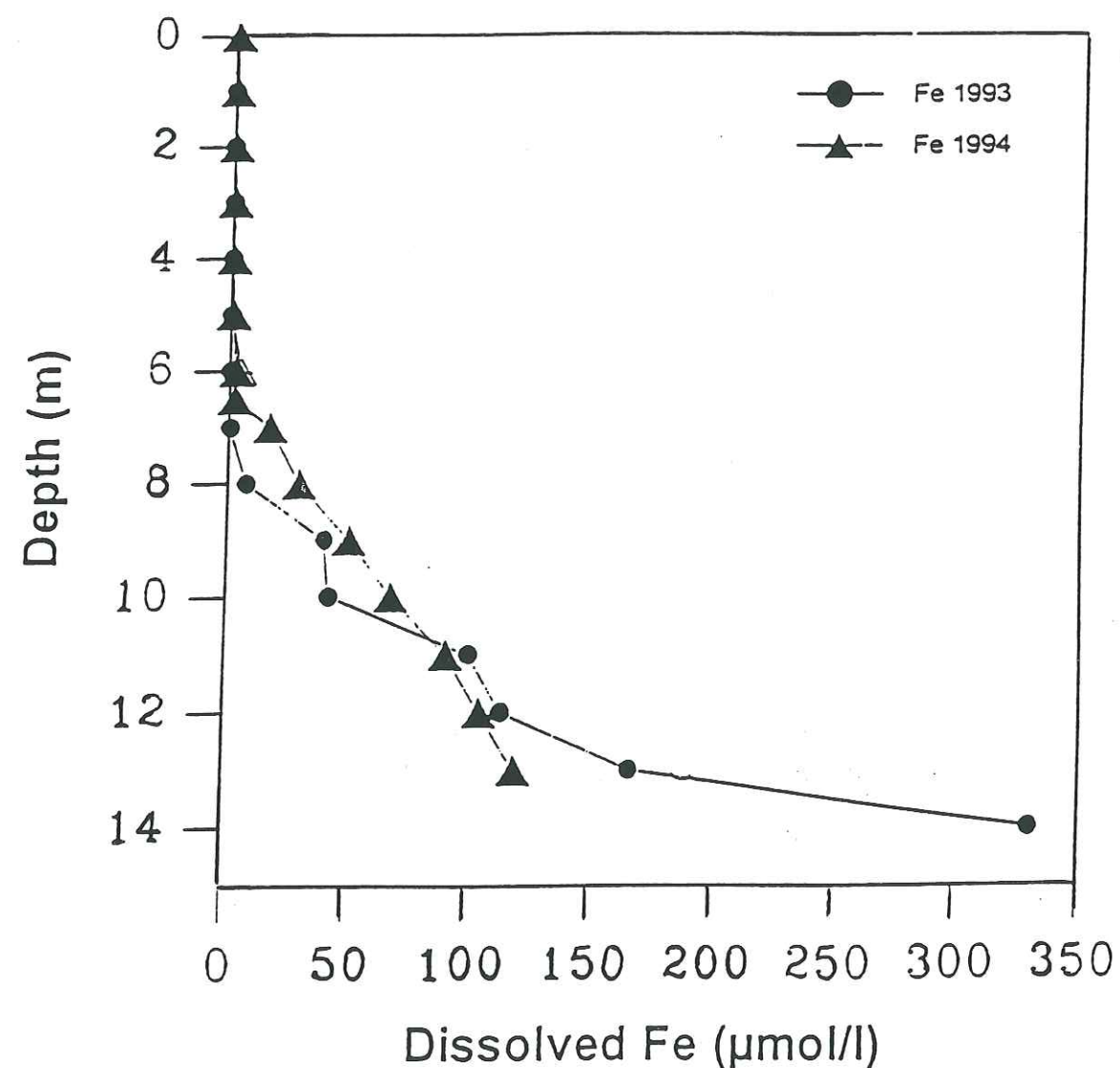


Figure 3.5 Concentrations en fer dissous en fonction de la profondeur, en Septembre 1993 et 1994 (Viollier E., 1995).

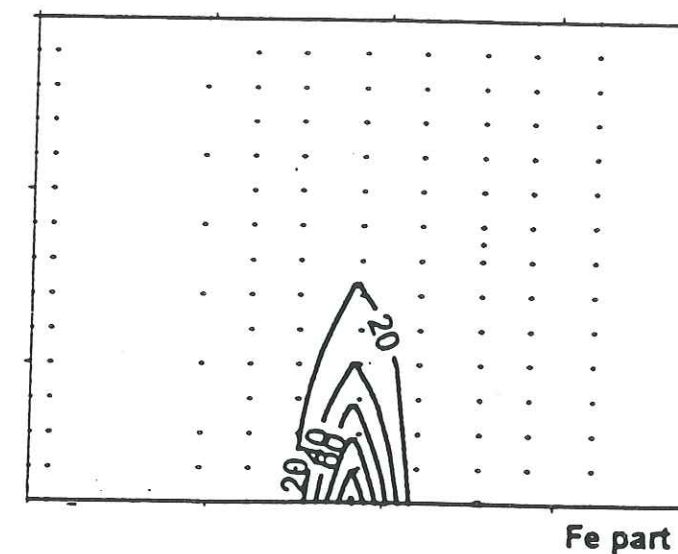


Figure 3.6 Evolution spacio-temporelle du fer particulaire ($\mu\text{mol.l}^{-1}$) en 1994 (Viollier E. et al, 1995)

Si l'on considère le lac d'Aydat en fin de période de stratification, il apparaît comme un site d'étude privilégié qui s'intègre parfaitement dans la logique de ce travail. Il présente à cette période de l'année des conditions de concentration en Fe(II) dissous et en matière particulaire, tout à fait comparables à celles que nous avons utilisées en laboratoire, et il se présente donc comme un réacteur naturel idéal pour vérifier que notre modèle, tant thermodynamique que cinétique, réalisé sur des particules références, s'applique au système naturel.

3.4 CAMPAGNES DE PRELEVEMENT

Le site d'Aydat a déjà été très largement étudié, et les différents paramètres du site ont été suivis depuis plusieurs années au cours de nombreuses campagnes.

Notre étude s'est déroulée entre septembre 1995 et septembre 1996. Environ toutes les quatre semaines des mesures des éléments majeurs et des éléments traces ont été effectuées dans la colonne d'eau, ainsi que dans le peeper de fond. Dès le premier mois des trappes à sédiments ont été placées à différentes profondeurs, ce qui a permis un travail approfondi sur la matière particulaire. En Décembre 1995 et en Septembre 1996 un peeper a été installé dans le sédiment, et a été retiré après un mois d'équilibre, en Janvier et en Octobre 1996, pour l'analyse des eaux intersticielles.

Notre participation sur le terrain a essentiellement consisté à analyser le fer ferreux dissous dans la colonne d'eau et les peepers. L'homogénéisation thermique du lac a entraîné une homogénéisation chimique bien visible à partir du mois de Novembre. La stratification hivernale de faible intensité n'ayant pas entraîné la désoxygénation des couches profondes entre Novembre et Avril, aucune mesure de Fe(II) dissous n'a été réalisée au cours de cette période.

Chapitre 4

Méthodes expérimentales

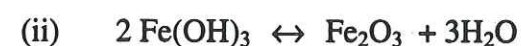
4.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous nous sommes attachés à présenter les principales méthodes nécessaires à l'étude de nos systèmes. L'objectif de ce chapitre est essentiellement de décrire les précautions prises au cours de ce travail pour la préparation des expériences et des échantillons, préparation qui a nécessité une attention très particulière du fait de l'utilisation de fer ferreux espèce redox très sensible à l'oxygène.

4.2 SYNTHÈSE DE L'HEMATITE

Le but était de préparer des particules d'hématite de très petites tailles, de l'ordre de 50 à 100 Å, et qui présentent donc une très grande surface spécifique. Cette synthèse a très facilement été réalisée en laboratoire d'après la méthode de Sorum, 1928.

Un tel procédé de synthèse ne présente aucune difficulté particulière. On peut décomposer cette synthèse en deux étapes, la première étant (i) la précipitation de l'hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$, immédiatement suivie (ii) par sa déshydratation et sa transformation en hématite.



Pour cela on fait chauffer 1 litre d'eau ultra-pure laquelle est vigoureusement agitée. Dès l'ébullition on ajoute goutte à goutte 100 ml d'une solution 0.1 M de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (environ 2 gouttes par seconde). On laisse ensuite la suspension refroidir complètement avant l'étape de lavage. La suspension, du fait de la petite taille des particules, est lavée par dialyse, une simple centrifugation étant rendue impossible. Lors de l'étape de précipitation des protons sont produits, portant ainsi le pH de la suspension à une valeur très faible, de l'ordre de 2.2. Le pH de la suspension étant trop faible, on risque de dissoudre les particules. La dialyse va permettre

d'augmenter le pH et de l'ajuster à une valeur comprise entre 3 et 6, valeur encore suffisamment faible pour pouvoir éviter la coagulation.

On prépare des cylindres de membranes semi-perméables (tube à dialyse Visking, paroi épaisse, PM 6000 à 8000) que l'on remplit de suspension. Ces cylindres sont immergés dans de l'eau dont le pH a été préalablement fixé à 4 à l'aide d'une solution HNO_3 10^{-1} M. Notre étude est menée entre pH 4 et pH 9. L'eau de lavage est changée tous les deux jours pendant une semaine.

La suspension a ensuite été caractérisée aux rayons X sur un diffractomètre D-5000 Siemens, raie au cuivre K_α . Le diffractogramme présente les raies caractéristiques de l'hématite à $2\theta = 24.1^\circ, 33.1^\circ, 35.6^\circ, 40.85^\circ, 49.5^\circ, 54.1^\circ$ et 64° .

4.3 PREPARATIONS ET MONTAGES

4.3.1. Conditions générales

Les sels commerciaux utilisés sont des produits de qualité supérieure et n'ont subi aucune purification supplémentaire avant utilisation. NaNO_3 , $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, et NaNO_2 ont été fournis par Merk. Les acides et les bases NaOH et HNO_3 ont été préparés à partir d'ampoules Titrisol (Merk).

Pour toutes les expériences, nous avons utilisé de l'eau ultra-pure. Le système de purification comprend une source UV le long de laquelle l'eau déionisée circule afin d'oxyder les matières organiques et détruire les bactéries. Une résine permet de retenir les ions et la matière organique oxydée. L'eau traverse finalement un filtre $0.22\mu\text{m}$.

La température est maintenue constante pour toutes les expériences en faisant circuler de l'eau à $25 \pm 0.3^\circ\text{C}$ à travers la double paroi des réacteurs.

Le pH est mesuré à l'aide d'une électrode de verre combinée (Metrohm), et le potentiel est enregistré sur un pHmètre Metrohm 713. Dans le cas où le pH doit être ajusté à différentes valeurs, une burette automatique (Dosimat 665) est utilisée. Pour maintenir le pH constant, la burette est couplée à un impulsomat Metrohm.

Le potentiel d'oxydoréduction Eh est mesuré à l'aide d'une électrode de platine combinée, et enregistré sur le pHmètre.

4.3.2. Contrôle des conditions réductrices

Le fait de travailler avec du fer ferreux, espèce très facilement oxydable à l'air, a nécessité un contrôle permanent et rigoureux des conditions réductrices imposées au milieu. La méthode la plus efficace a été de maintenir dans le réacteur une atmosphère d'argon, le flux de gaz ayant préalablement traversé différentes solutions de lavage, la première contenant H_2SO_4 10%, pour capter les impuretés basiques, la seconde, NaOH 10% est nécessaire pour piéger les impuretés acides, et les deux dernières contiennent des solutions de sel à la force ionique adéquate. Après une heure de dégazage de ces solutions, on ajoute du pyrogallol dans la base à 10%. Ce produit permet d'éliminer les traces résiduelles d'oxygène.

Afin de s'assurer que les conditions réductrices sont respectées, nous avons mesuré la quantité d'oxygène dans le système. Le potentiel d'oxydoréduction a été enregistré entre pH 4 et pH 9 en plongeant l'électrode de platine (Metrohm) dans une suspension d'oxyde de fer ferrique, longuement dégazée. Le résultat est représenté sur la figure 4.1. La droite d'équilibre obtenue correspond au seul couple redox présent dans la suspension, à savoir $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. A partir de ces données nous avons pu calculer le teneur en oxygène du milieu.



$$\log P_{\text{O}_2} = (-E^\circ + 4\text{Eh} + 4\text{pH}) / 0.059 \quad (1)$$

A partir de l'équation (1) on a pu déterminer la pression en oxygène dans le réacteur. La valeur obtenue est de 10^{-34} atm d'oxygène, et pour une telle pression partielle, on peut considérer que les conditions réductrices du milieu sont respectées.

Le réacteur est maintenu très hermétiquement clos et pour ne pas contaminer cette atmosphère, les échantillons sont prélevés à l'aide d'une aiguille plongeant de façon permanente dans la suspension et au sommet de laquelle est fixé un robinet trois voies.

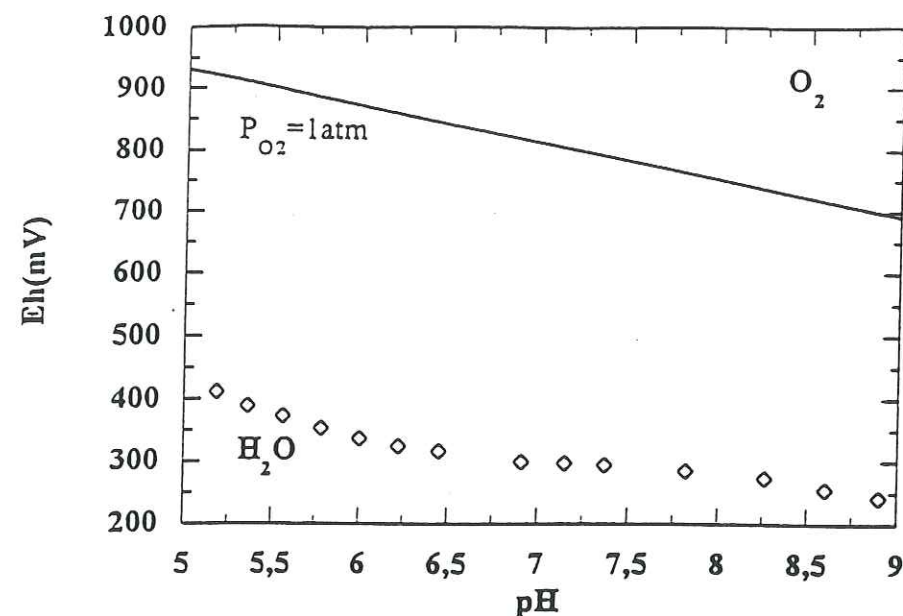


Figure 4.1 Conditions redox du système en fonction du pH

4.4 METHODES D'ANALYSE DE L'EAU

4.4.1. Les solutions

4.4.1.1 Le pH

Pour déterminer le pH, la concentration en protons est mesurée à l'aide de l'électrode de verre préalablement étalonnée suivant la méthode de Gran (Gran, 1952). La titration est réalisée sur la gamme de pH 2-12. Une solution 10^{-2} M de HNO_3 est dégazée pendant une heure, puis on ajoute une solution de NaOH 10^{-2} M par pas de 2 ml. Avant chaque nouvelle addition, on laisse la valeur du potentiel se stabiliser, cette valeur étant directement enregistrée sur le PC couplé au pHmètre. Les solutions utilisées sont préparées à force ionique donnée. Le pH déterminé est défini comme étant égal à $-\log[\text{H}^+]$ et non $-\log(\text{H}^+)$.

4.4.1.2 Le potentiel redox Eh

Une mesure directe du potentiel redox Eh est obtenue en utilisant une électrode combinée de platine. L'électrode est placée en contact direct avec la suspension, et le potentiel est enregistré (en millivolts) après que la valeur se soit stabilisée. La valeur réelle du potentiel est obtenue en faisant une correction, résultat de la calibration de l'électrode. Pour ce faire, nous avons utilisé la procédure de Zobell (Garrels et Christ, 1965) qui consiste à mesurer le potentiel d'une solution contenant KCl 0.1M, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1/300 M et $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1/300 M de potentiel standard connu, $E^\circ = 430$ mV. La valeur du potentiel de cette solution est en générale de l'ordre de 216-217 mV, ce qui suppose de faire une correction de +213 mV sur la valeur lue sur le pHmètre.

4.4.1.3 Les titrations potentiométriques

Outres les conditions de température et les conditions anaérobies déjà citées, au cours des titrations la suspension a été maintenue homogène à l'aide d'une agitation magnétique continue. L'agitation magnétique a été préférée à une agitation mécanique pour éviter l'introduction d'oxygène dans le réacteur.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un système automatique. Le pHmètre sur lequel sont lus les potentiels correspondant aux pHs, ainsi que le dosimat nécessaire à l'addition de base sont couplés à un ordinateur qui gère les temps d'équilibre et donc envoie l'ordre d'addition. Toujours afin de limiter l'introduction d'oxygène dans le milieu, les temps d'équilibre ont été choisis relativement courts. Le critère de stabilité accepté correspond à une déviation < 0.1 mV sur 10 minutes.

4.4.1.4 Le fer ferreux

Le fer $\text{Fe}(\text{II})$ non adsorbé a été mesuré par une méthode colorimétrique (Jeffrey J.H. et al, 1989). $\text{Fe}(\text{II})$ complexé par l'ortho-phénanthroline forme un complexe rose. La solution est tamponnée à pH 3.5 avec un mélange acide chlorhydrique-phthalate. L'absorbance du complexe est mesurée à 510 nm sur un spectrophotomètre Hewlett Packard.

4.4.1.5 L'uranyle

La teneur en uranium (VI) en solution a été mesurée par fluorescence induite au laser après complexation avec un ligand phosphaté, à pH 7 (Robbins J.C., 1978). Le scintrex UA-3 est un appareil électro-optique qui permet le dosage de traces d'uranium dans les solutions aqueuses. Par cette méthode, l'analyse directe de traces d'uranyle, jusqu'à $2 \cdot 10^{-10}$ M est facilement et rapidement réalisée.

Principe:

Sous l'excitation d'un rayonnement ultra-violet à 337 nm, les sels d'uranyle émettent une fluorescence verte. Le spectre d'émission présente trois pics caractéristiques à 494 nm, 516 nm et 540 nm.

Les mesures peuvent être gênées par certaines espèces. Ainsi les substances organiques, qui sont elles aussi fluorescentes à la longueur d'onde considérée, conduisent à des valeurs faussement élevées alors que d'autres espèces, telles que le fer et le manganèse, sont capables d'atténuer la fluorescence. L'utilisation d'un laser à l'azote permet d'obtenir une impulsion très intense mais de courte durée, 3 à 4 nanosecondes et ensuite, à l'aide d'un photomultiplicateur approprié, d'enregistrer le signal après la disparition de la fluorescence des organiques, isolant ainsi le signal de l'ion uranyle (Fig 4.2).

La procédure du dosage de l'uranium nécessite l'addition d'un complexe appelé "FLURAN". Cette complexation présente deux intérêts majeurs; ce complexant permet de convertir les divers sels d'uranyle présents dans l'échantillon en une forme unique possédant un haut rendement luminescent, et de masquer l'effet du fer et du manganèse pris dans des proportions très nettement supérieures aux quantités rencontrées dans les eaux naturelles

Mesures:

L'évaluation de la concentration d'uranium est réalisée selon le principe des ajouts dosés. Le zéro de l'appareil est obtenu sur 5 ml d'échantillon non complexé. Après ajout de 0.8 ml de FLURAN, l'intensité de fluorescence est enregistrée. On procède ensuite à trois ajouts de 10 µl de solution étalon d'uranium 1 mg/l et à chaque ajout on mesure la fluorescence. Ces étapes doivent être effectuées rapidement, l'intensité ayant tendance à diminuer au fur et à mesure de l'échauffement de la cellule.

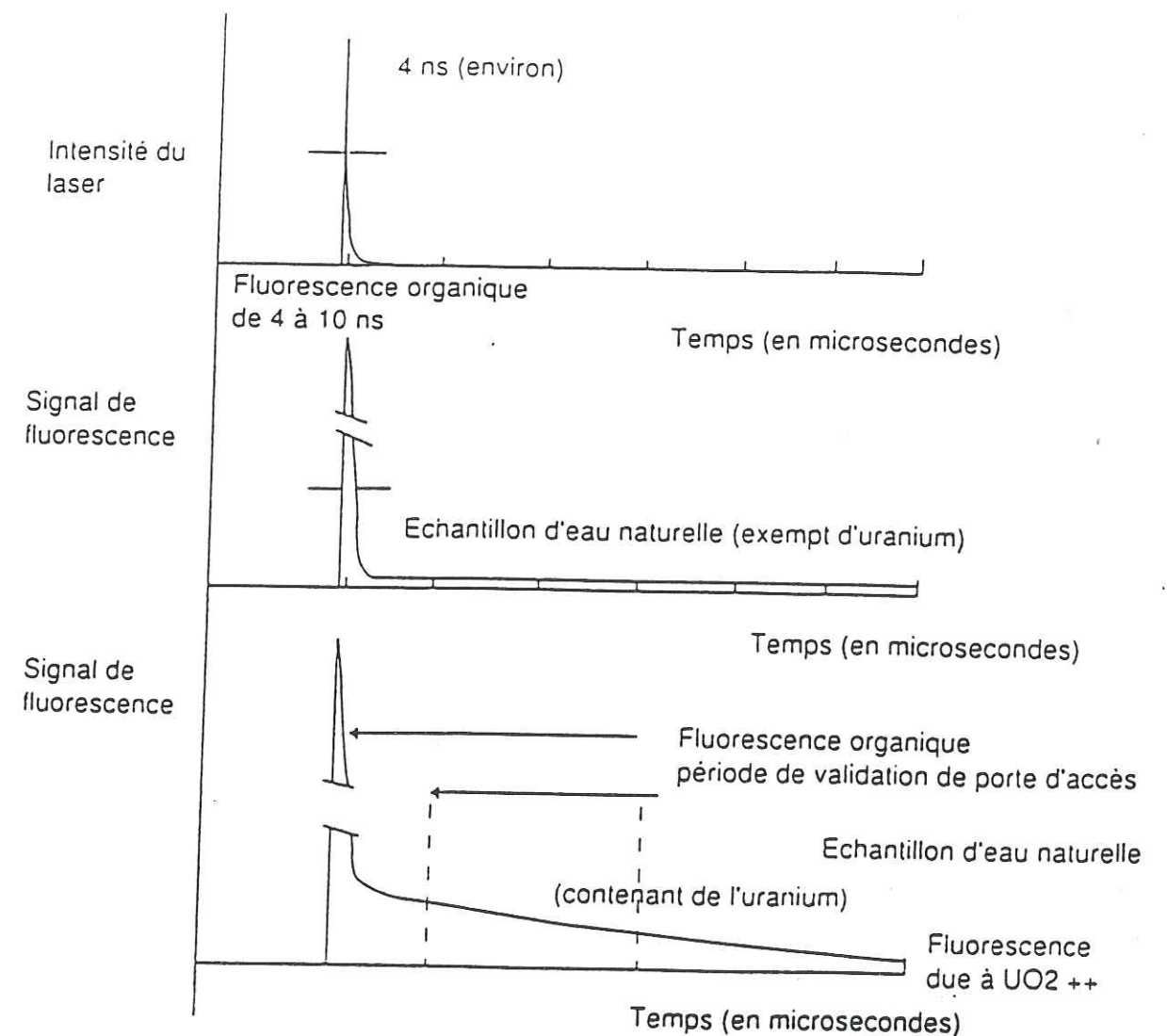


Figure 4.2 Caractéristiques du laser et du signal de fluorescence.

4.4.1.6 Les nitrates

L'analyse des nitrates et des nitrites est réalisée spectrophotométriquement, après complexation. Les différentes étapes nécessaires à la transformations des nitrates en nitrites, puis à la complexation de ces derniers sont effectuées par injections successives selon la méthode appelée Flow Injection Analysis (FIA) (Clark et al; 1990). L'échantillon aqueux contenant les nitrates/nitrites est injecté dans un flux porteur, le milieu ionique, et rejoint un second flux, une solution tamponnée à pH 8. Dans le cas particulier des nitrates, le flux traverse ensuite une colonne réductrice de cadmium où les nitrates sont réduits en nitrites (Fig.4.3). Par addition d'acide sulphanilamide (R1), un diazo composé est formé, lequel se complexe avec le N-(1-Naphtyl)-éthylènediamine-2 Dihydrochloride (R2). L'absorbance du composé pourpre ainsi formé est mesurée à 540 nm.

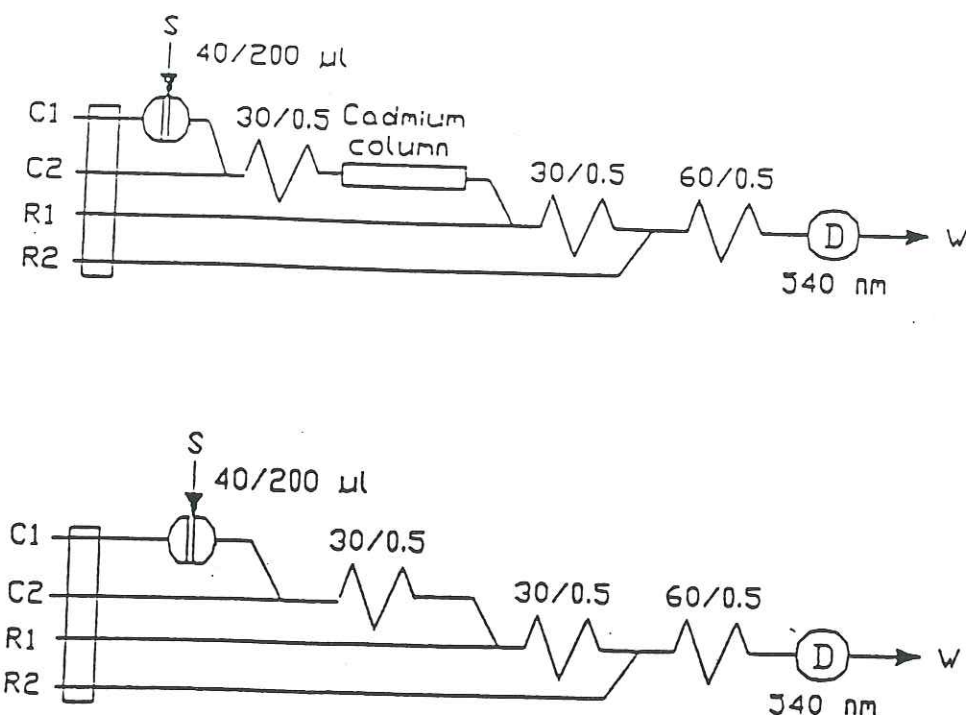


Figure 4.3 Schéma du principe de dosage (a) des nitrates avec la colonne de cadmium, et (b) des nitrites

4.4.2. Concentration en Fe₁ de la suspension de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Le fer a été mesuré par Spectrométrie d'Absorption Atomique, (SAA). Les particules sont dissoutes dans HCl concentré et diluées dans H₂O. Les solutions étalons sont préparées à partir d'une solution étalon de fer 1000 ppm (Merk).

4.5 ANALYSE DU SOLIDE: Spectroscopie Infra Rouge par Transformée de Fourier

La spectroscopie Infra-Rouge à réflexion diffuse est une technique de choix pour étudier les liaisons des ions uranyle adsorbés sur des particules. La spectroscopie Infra Rouge ne constitue ici en aucun cas un support à une analyse structurale mais est un outil indispensable d'un point de vue qualitatif pour démontrer la formation de U(IV) à la surface de particules d'hématite.

Nature de la radiation diffuse réfléchie:

Quand une radiation électromagnétique entre en contact avec une surface solide, elle peut interagir avec ce solide de différentes manières (Fig 4.4). En fonction des propriétés optiques des particules, la radiation peut être partiellement ou totalement transmise, et/ou absorbée. Elle peut aussi être réfléchie soit dans une direction particulière, symétriquement à la radiation incidente (mirror-like), soit de façon diffuse et la radiation est réfléchie idéalement dans toutes les directions.

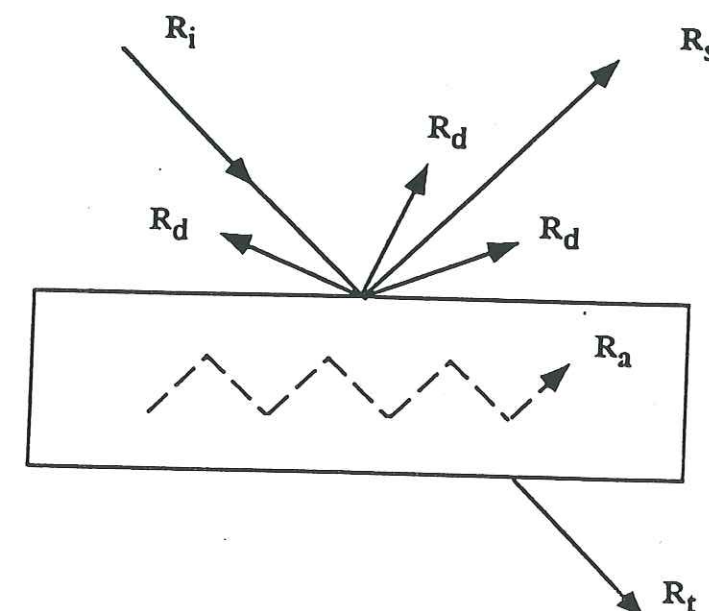


Figure 4.4 Représentation schématique de l'interaction entre une radiation électromagnétique et un solide. R_i est la radiation incidente, R_s la partie réfléchie symétriquement, R_d , la réfléchie diffuse, R_a , la partie absorbée et R_t la partie transmise de la radiation.

Les différents vecteurs de lumière qui apparaissent après interaction avec la surface, sont utilisés dans différentes branches de la spectroscopie infra-rouge. L'origine de la radiation diffuse réfléchie est complexe. Pour les mesures, la radiation diffuse totale tient compte de la radiation réfléchie à la surface et une partie de la radiation absorbée qui est réémise. Pour enregistrer un spectre en DR-FTIR, le spectromètre doit être équipé d'un accessoire de réflexion diffuse. Cet équipement particulier a pour fonction de collecter le rayon sortant de l'interféromètre et de le concentrer sur l'échantillon. La radiation diffuse réfléchie obtenue est dirigée sur le détecteur par un jeu de miroirs, alors que la réflexion symétrique est rejetée.

Préparation des échantillons

Si l'enregistrement est effectué sur l'échantillon seul, le spectre résultant risque de présenter de sévères distorsions dues à divers effets optiques. Pour éviter ce problème, la poudre est mélangée à une matrice non-absorbante, et on enregistre de préférence le spectre du mélange. De plus si l'échantillon est ainsi préparé, l'intensité des bandes est accrue. Pour cette préparation, des poudres d'halogénures alcalins sont le plus souvent utilisées. Pour cette étude, KBr (Merk, Ir spectroscopic grade) a été choisi pour tous les enregistrements. Au cours des expériences, tant d'adsorption que de cinétique, les échantillons prélevés sont filtrés et la phase solide séchée pendant une heure dans un dessiccateur sous un flux d'argon. La poudre obtenue est gentiment mélangée à une fine poudre de KBr. Les spectres finaux sont le résultat de 500 mesures. Pour isoler les caractéristiques spectrales des espèces adsorbées, le spectre de l'hématite pure à pH 6.2, sans milieu ionique, a été soustrait des spectres enregistrés pour le système hématite-uranyl.

4.6 TECHNIQUES DE PRELEVEMENT ET D'ANALYSE SUR LE TERRAIN

4.6.1. La colonne d'eau

Les eaux du lac d'Aydat sont prélevées selon une verticale, près du centre du lac, où l'influence des bords est minimale et la profondeur maximale. L'échantillonnage est effectué par pas de 0.5 m à 2 m, suivant la stratification du lac de façon à avoir un nombre d'échantillons suffisant pour décrire les gradients chimiques observables. Des profils ont été réalisés toutes les quatre semaines entre Septembre 1995 et Septembre 1996. Les prélèvements sont réalisés par une seringue de 60 ml descendue à la profondeur souhaitée à l'aide d'un appareillage mis au point et construit au laboratoire de géochimie des eaux (Paris VII) (Viollier E. et al., 1995). Cet appareil est composé d'une plaque porteuse suspendue par une corde graduée. Un lest "messenger" est libéré par l'opérateur depuis la surface du lac, coulisser le long de la corde et frapper une tige en fibres de carbone fixée sur la plaque. La tige libère un bras qui retient le piston de la seringue. Le piston est tiré vers le haut et la dépression créée à l'intérieur de la seringue entraîne l'aspiration de l'échantillon. Les seringues sont

préalablement plongées dans un bain d'acide nitrique, HNO_3 Suprapur (bidistillé, Merck) à 10^{-2} M pendant 48 heures, puis sont abondamment rincées à l'eau déionisée. Quand les prélèvements se font en zone anoxique, la seringue peut-être munie d'un filtre (Microstar, diamètre des pores 0.45 μm). Pour les échantillons de la partie oxique, la filtration est effectuée dès leur arrivée en surface. Les membranes en acétate de cellulose sont nettoyées 24 à 48 heures avant leur utilisation avec 60 ml d'eau déionisée (résistivité $> 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, MilliQ). Les filtres sont maintenus et transportés humides sur le terrain afin que la membrane conserve ses propriétés physiques. Les échantillons prélevés sont répartis dans plusieurs tubes, l'un est acidifié à pH 3 pour l'analyse ultérieure des cations majeurs, le second, stocké tel quel, est utilisé pour les mesures immédiates, dont celles du Fe(II), et le dernier, l'échantillon anoxique sert à l'analyse des sulfates.

4.6.2. Les eaux de l'interface et les eaux porales: les peepers

Les peepers (Fig. 4.5) arrivent au lac enveloppés dans une feuille de membrane biologiquement et chimiquement inerte et immergés dans un bain d'eau déionisée dégazé par bullage d'azote.

Ils sont sortis du bac juste avant leur mise en place. Les eaux au dessus de l'interface sont prélevées au moyen d'un "peeper flèche" dont les loges ont une hauteur de 7 cm. Muni d'un lest en inox et d'un empennage, le peeper se plante verticalement quand il est lâché quelques mètres au dessus du fond du lac. Après une période d'équilibration de 36 heures, le peeper est remonté. Les peepers de sédiment, utilisés pour prélever les eaux porales sont plantés dans le sédiment par des plongeurs. Quelques loges, d'une hauteur de 1 cm restent au dessus de l'interface et 25 loges de 2 cm de hauteur sont enfoncées dans le sédiment. Les peepers de sédiment restent en place environ un mois, temps nécessaire à l'équilibration, puis ils sont tirés à la surface. Lors de cette phase le risque de transfert d'oxygène atmosphérique vers les eaux anoxiques du peeper est important. Il s'agit donc de travailler rapidement afin d'éviter l'oxydation du fer ferreux en oxyhydroxydes ferriques pouvant entraîner l'adsorption de métaux présents dans le peeper. Dès sa sortie, le peeper est immédiatement placé dans un sac de polyéthylène traversé par un flux d'azote. Le contenu des loges est prélevé à l'aide d'une seringue pour les éléments traces et d'un tube pour prélèvement sanguin pour les éléments majeurs. Les procédés de stockage sont les mêmes que pour les eaux de la colonne.

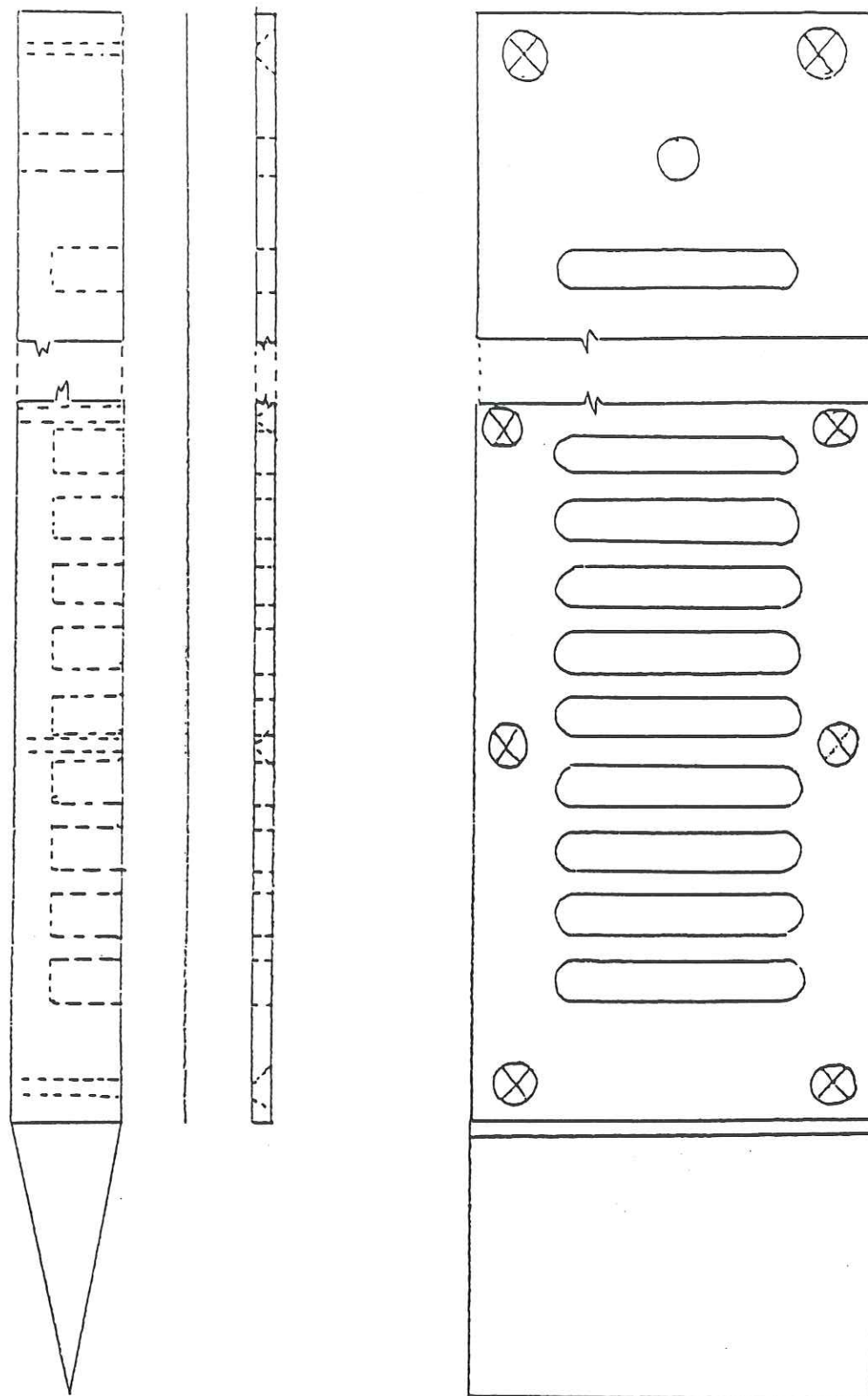


Figure 4.5 Schéma d'un peeper

4.6.3. La matière particulaire en suspension: les trappes à sédiment

La fraction solide qui sédimente dans la colonne d'eau a été prélevée à l'aide de trappes à sédiment placées à diverses profondeurs. Les trappes utilisées sont en PVC, de forme cylindrique, leur hauteur est de 80 cm, et leur diamètre intérieur de 13.2 cm. Le bas de la trappe est équipé d'un entonnoir en polypropylène et d'un robinet en polyéthylène. Le haut de la trappe est fermé *in situ* par un capuchon creux en Plexiglas avant la remontée. Les trappes ont été conçues à partir des recommandations de Rosa F. et al, 1991. Les trappes ont été placées à des profondeurs de 1, 5, et 10 m au dessus du fond et sont ainsi restées pendant 4 semaines. Lorsque l'hypolimnion est anoxique les suspensions ont été transvasées, dans un sac à gants, dans des bouteilles préalablement purgées à l'azote.

4.6.4. Analyses

Pour éviter toute contamination par l'oxygène le fer ferreux a été immédiatement dosés, dans la colonne d'eau et dans le peeper par colorimétrie après complexation par l'orthophénanthroline. L'intensité de l'absorbance est mesurée à 520 nm sur un spectrophotomètre portable Merck Photometer SQ 300. L'uranium a été mesuré par ICP-MS dans les deux semaines qui ont suivies le prélèvement. La concentration en fer particulaire a été déterminée par spectroscopie d'absorption atomique (SAA). Le pH et l'oxygène dissous sont mesurés à l'aide de sondes WTW. Sur le terrain le pHmètre est calibré en plongeant l'électrode dans des solutions tampons 4.01 et 7.00 et l'oxymètre est étalonné avec de l'eau équilibrée en présence d'oxygène atmosphérique.

Références bibliographiques

Pour les chapitres 1 à 4

Benjamin M.M., et Leckie J.O., 1981, Multiple site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron-oxyhydroxide. *J. Colloid Interface Sci.* 79, 209-221.

Bouchet C., 1987, Hydrogéologie du milieu volcanique. Le bassin de la Veyre, analyse et modélisation du bassin versant du lac d'Aydat, étude d'une aquifère fissurée basaltique. Thèse de l'Université d'Avignon, documents du BRGM n° 132, 319p.

Bruemmer G.W., Gerth J., et Tiller K.J., 1988, Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I Adsorption and diffusion of metal. *J. Soil Sci.* 39, 37-52.

Bruno J., De Pablo J., Duro L. et Figuerola E., 1995, Experimental study and modeling of the U(VI)-Fe(OH)₃ surfaces precipitation/coprecipitation equilibria. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 59, 4113-4123.

Buffle J., De Vitre R.R., Perret D., et Leppard, G.G., 1988, Physico-chemical characteristics of a colloidal iron phosphate species formed at the oxic-anoxic interface of a eutrophic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 53, 399-408.

Charlet L., et Manceau A., 1993, Structure, formation and reactivity of hydrous ferric particles: insights from X-Ray absorption spectroscopy. In Environmental Particles. Buffle J., Van Leeuwen H. (Eds.), Chapitre 2, Lewis Publishers, pp 117-167.

Clark G.D., Whitman D.A., Christian G.D., et Ruzicka J., 1990, Sample handling and pretreatment using flow injection analysis. *Anal. Chem.* 357-375.

Cui D., and Ericksen E., 1996, On the reduction of pertechnetate by ferrous iron in solution: influence of sorbed and precipitated Fe(II). *Environ. Sci. Tech.* In press

Davies S.H.R., et Morgan J.J., 1989, Manganese (II) oxidation kinetics on metal oxide surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* 129,63-77.

Davison W., Woof C., et Rigg E., 1982, The dynamic of iron and manganese in a seasonally anoxic lake; direct measurement of fluxes using sediment traps. *Limno. Oceanogr.* 27, 987-1003.

Davison W., 1985, Conceptual models for transport at the redox boundary. In Chemical Processes in Lakes, Stumm W; (Ed), Chapitre 2, Wiley-Interscience, New York. pp 31-53.

De Vitre R.R., Buffle J., Perret D., et Baudat R., 1988, A study of iron and manganese transformations at the O₂ / S-(II) transition layer in a eutrophic lake (Lake Bret, Switzerland): A multimethod approach. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 52, 1601-1613.

Dzombak D.A., et Morel J.J., 1990, Surface complexation modeling, hydrous ferric oxide. Wiley, New-York.

Forbes E.A., Posner A.M., et Quirk J.P., 1976, The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite. *J. Colloid Interface Sci.* 27, 154-166.

Garrels, R.M. and Christ, C.L. Solutions, Minerals and Equilibria, Freeman Cooper and Company (San Francisco) 1965, p135

Gerth J., Bruemmer G.W., et Tiller K.G., 1993, Retention of Ni, Zn, and Cd by Si-associated goethite. *Z. Pflanz. Bodenk.* 156, 123-129.

Giblin A.M., Batts B.D., et Swaine D.J., 1981, Laboratory simulation studies of uranium mobility in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 45, 699-709.

Gran G., 1952, Determination of the equivalent point in potentiometric titrations. *Analyst.* 77, 661-671.

Hering J., et Stumm W., 1990, Oxidative and reductive dissolution of minerals. Mineral-water interface geochemistry. (Eds M.F. Hochella et A.F. White) *Rev. Mineral.* 23, chap. 11, pp.427-465.

Hiemstra W.H., Van Riemsdijk, et Bolt G.H., 1989, Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (Hydr)oxides: a new approach. *J. Colloid Interface Sci.*, 133, 91.

Hohl H., et Stumm W., 1976, Interaction of Pb²⁺ with Hydrated g-Al₂O₃. *J. Colloid Interface Sci. Technol.* 55, 281.

Ho C.H., et Doern D.C., 1985, The adsorption of uranyl species on a hematite soil. *Can. J. Chem.* 63, 1100-1104.

Ho C.H., et Miller N.H., 1985, Effect of humic acid on uranium uptake by hematite particles. *J. Colloid Interface Sci.* 106, 281-288.

Ho C.H., et Miller N.H., 1986, Adsorption of uranyl species from bicarbonate solution onto hematite particles. *J. Colloid Interface Sci.* 110, 165-171.

Hsi C.K.D., Langmuir D., 1985, Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: Application of the surface complexation site-binding model. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 49, 1931-1941.

Jeffrey G.H., Basset J., Mendham J., et Denney R.C. In Vogel's Textbook of quantitative chemical analysis. 1989 Wiley and Sons.

Jenne E.A., 1968, Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water: The significant role of hydrous Mn and Fe oxides. *Adv. Chem. Ser.* 73, 337-387.

Kläusen J.W., Trober S.P., Haderlein S.B., and Schwarzenbach R.P., 1996, Reduction of substituted nitrobenzenes by Fe(II) in aqueous mineral suspensions. *Environ. Sci. Tech.*, 29, 2396-2404

Klinkhammer G.P., et Palmer M.R., 1991, Uranium in the oceans: Where it goes and why. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 55, 1799-1806.

Lövgren L., Sjöberg S., et Schindler P.W., 1990, Acid / base reactions and Al(III) complexation at the surface of goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 54, 1301-1306.

Lovley D.R., et Phillips E.J.P., 1992, Reduction of uranium by *Desulfovibrio desulfuricans*. *Appl. Environ. Microbiol.* 58, 850-856.

Ludwig C. GRFIT : A program for solving speciation problems: evaluation of equilibrium constants and other physical parameter. University of Berne, 1992.

Luther III G.W., 1990, The frontier-molecular-orbital theory approach in geochemical processes. In Aquatic Chemical Kinetics, Stumm W. (Ed.), Chapitre 6, Wiley-Interscience, New York, pp 173-198.

Manceau A., et Charlet L., 1994, The mechanism of selenate adsorption on goethite and hydrous ferric oxide. *J. Colloid Interface Sci.* 168, 87-93.

Millerioux G., 1976, Contribution à l'étude du lac d'Aydat (Puy de Dôme) Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Clermont Ferrand, 107p.

Mitchell B.D., Farmer V.C., et Mc Hardy W.J., 1964, Amorphous inorganic materials in soils. *Adv. Agron.* 16, 327-383.

Morel F.M.M., Yeasted J.G., et Westall J.C., 1981, In Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces. Anderson M.A., and Rubin A.J. (Eds.), p263, Ann Arbor Science, Ann Arbor.

Payne T.E., Sekine K., Davis J.A., et Waite T.D., 1991, Modelling of radionuclide sorption processes in the weathered zone in the vicinity of the Koongarra ore body. Alligator Rivers Analog Project, Second annual report.

Quirk J.P., et Posner A.M., 1975, Trace element adsorption by soil minerals. In Trace elements in soil-plant-animal systems. Nicholas D.J.D., EGAN A.R. (Eds.), New-York Academic Press, pp 95-107.

Robbins J.C., 1978, Field technique for the measurement of uranium in natural waters. *Can. Inst. Min. Mat. Bull.* 5, 61, 2-8.

Rosa F., Bloesch J., and Rathke D.E, 1991, Sampling the settling and suspended particulate matter. In CRC Handbook of Techniques for Aquatic Sediments Sampling, Mudroch A. and MacKnight S.D. eds., CRC press, pp 97-130.

Sagert N.H., Ho C.H., et Miller N.H., 1989, the adsorption of uranium(VI) onto a magnetite soil. *J. Colloid Interface Sci.* 130, 283-287.

Schwertmann U., Taylor R.M., 1989, Iron oxides. In Minerals in the soil environment. DIXON J.B., WEED S.B. (Eds.), 2nd Ed., SSSA Book Ser. N°1, SSSA, Madison WI.

Schwertmann U., et Cornell R.M., 1991, Iron oxides in the laboratory. Preparation and characterization VCH, Weinheim, 137p.

Siffert C., et Sulzberger B., 1991, Light-induced dissolution of hematite in presence of oxalate: a case study. *Langmuir*, 7, 1627-1634.

Sigg L., Johnson C.A., et Kuhn A., 1991, redox conditions and alkalinity generation in a seasonally anoxic lake (Lake Greifen). *Marine Chem.* 28, 9-26.

Sigg L., Stumm W., et Behra P., 1992, Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. Ed. Masson, Paris, 391p.

Sørensen J. and Thorling L., 1991, Stimulation by lepidocrocite (γ -FeOOH) of Fe(II)-dependent nitrite reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 55, 1289-1294.

Sorum C.H., 1928, The preparation of chloride free colloidal ferric oxide from ferric chloride. *J. Am. Chem. Soc.* 50, 1263-1267.

Spadini L., Manceau A., Schindler P.W., et Charlet L., 1994, Structure and stability of Cd²⁺ surface complexes on ferric oxides. *J. Colloid Interface Sci.* 168, 73-86.

Sposito G., 1984, Chemical models of inorganic pollutants in soils. *Crit. Rev. Environ. Control*, 15, 1.

Sposito G., 1986, Distinguishing adsorption from surface precipitation. In Geochemical processes at mineral surfaces. Davis J.A., Hayes K.F. (Eds.) ACS Symposium series 323. Washington DC. Am. Chem. Soc., 217-228.

Sposito G., 1992, Characterization of particle surface charge. In Sampling and characterization of environmental particles I. Buffle J., Van Leeuwen H.P. (Eds.), Series of the commission of Env. Anal. Chem. Of IUPAC, Chelsea, MI, Lewis Publishers, Inc.

Starik I.E., Starik F.E., et Appolonova A.N., 1958, Adsorption of microquantities of uranium by iron oxides and its desorption by the carbonate method. *J. Inorg. Chem. USSR.* 3, 181-193.

Stumm W., et Morgan J.J., 1981, Aquatic chemistry. Wiley Interscience.

Stumm W., et Sulzberger B., 1990, The coordination chemistry of the oxide-electrolyte interface, the dependence of surface reactivity (dissolution, redox reactions) on the surface structure. *Croatia Chemica Acta.* 63, 277-312.

Stumm W., et Wieland E., 1990, Dissolution of oxide and silicate minerals: rate depend on surface speciation. In Aquatic Chemical Kinetics. Reaction rates of processes in natural waters (Eds Stumm W.) New York Wiley Interscience.

Stumm W., et Sulzberger B., 1991, The cycling of iron in natural environments: Considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 56, 3233-3257.

Stumm W., 1992, Chemistry of the solid-water interface. In Processes at the mineral water and particle-water interface in Natural systems. Wiley Interscience, New-York.

Sulzberger B., Sutter D., Siffert C., Banwart S., et Stumm W., 1989, Dissolution of Fe(III)(Hydr)oxides in natural waters; Laboratory assessment on the kinetics controlled by surface coordination. *Marine Chem.* 28, 127-144.

Tamura H., Goto K., Yotsuyanagi T., et Nagayama M., 1976, Effect of anions on the oxygenation of ferrous ion in neutral solutions. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 38, 113-117.

Tamura H., Kawamura S., et Nagayama M., 1980, Acceleration of the oxidation of Fe²⁺ ions by Fe(III)-oxyhydroxides. *Corros. Si.* 20, 963-971.

Tipping E., Woof C., et Cooke D., 1981, Iron oxide from a seasonally anoxic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 45, 1411-1419.

Tipping E., Woof C., et Ohnstad M., 1982, Forms of iron in the oxygenated waters of Esthwaite Water, U.K. *Hydrobiologia.* 92, 383-393.

Tripathi V.S., 1983, Uranium transport modelling: Geochemical data and substances models. PhD. Dissertation Stanford University, Stanford C.A.

Viollier E., 1995, Géochimie des éléments traces en milieu lacustre. Thèse de Doctorat, Université Paris 7, 294p

Waite T.D., et Morel F.M.M., 1984a, Photoreductive dissolution of colloidal iron oxide: effect of citrate. *Coll. Interf. Sci.* 102, 121-137.

Waite T.D., et Morel F.M.M., 1984a, Photoreductive dissolution of colloidal iron oxide in natural waters. *Environ. Sci. Technol.* 18, 860-868.

Waite T.D., Wrigley I.C., et Szymczak R., 1988, Photoassisted dissolution of a colloidal manganese oxide in the presence of fulvic acid. *Environ. Sci. Technol.* 22, 778.

Waite T.D., Davis J.A., Payne T.E., Waychunas G.A., et XU N., 1994, Uranium(VI) adsorption to ferrihydrite: Application of a surface complexation model. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 58, 5465-5478.

Waite T.D., Payne T.E., Davis J.A., et Sekin K., 1994, Uranium adsorption; Alligator Rivers Analogue Proj. Final Report 13. Australian Nuclear Science and Technology Organisation.

Wehrli B., 1990, Redox reactions of metal ions at mineral surfaces. In Aquatic chemical kinetics (Ed. W. Stumm), Chap 11, Wiley Interscience, pp 311-336.

Wehrli B., et Stumm W., 1989, Vanadyl in natural waters: Adsorption and hydrolysis promote oxygenation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 53, 69-77.

Wersin P., Höhener P., Giovanoli R., et Stumm W., 1991, Early diagenetic influences on iron transformations in fresh-water lake sediment. *Chem. Geol.* 90, 233-252.

Wersin P., Hochella Jr M.F., Persson P., Redden R., Leckie J.O., et Harris D., 1994, Interaction between aqueous uranium(VI) and sulfide minerals: Spectroscopic evidence for sorption and reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 58, 2829-2843.

Westall J.C., 1986, In Geochemical processes at mineral surfaces, (Davis J.A., and Hayes K.F., Eds.), p 54, Am. Chem. Soc., Washington DC.

Zhang Y., Charlet L., et Schindler P.W., 1992, Adsorption of protons, iron(II) and aluminium(III) on lepidocrocite. *Colloid and Surfaces*. 63, 259-268.

Chapitre 5

Adsorption of Fe(II)

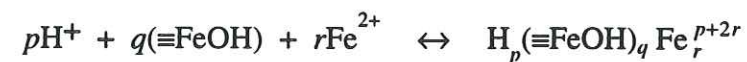
on nanoparticular hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

E. Liger⁽¹⁾, L. Charlet⁽¹⁾, L. Spadini⁽¹⁾, and L. Lövgren⁽²⁾

⁽¹⁾LGIT-Environmental Geochemistry Group, University J. Fourier, Grenoble, France

⁽²⁾ Department of Inorganic Chemistry, University of Umeå, Umeå, Sweden.

Abstract- The adsorption of H^+ , and Fe^{2+} at the interface between nanoparticulate hematite and solution has been investigated at 298.3 K in $NaNO_3$ solutions. Equilibrium measurements were performed as potentiometric titrations using a glass electrode. The experimental data were evaluated on the basis of the constant capacitance model. The experimental data can be described by the surface equilibrium:



and the subsequent intrinsic stability constants $\beta_{p,q,r(int)}^s$:

$$\text{Adsorption of } H^+: \log \beta_{1,1,0(int)}^s = 8.08 \quad \log \beta_{-1,1,0(int)}^s = -8.82$$

$$\text{Adsorption of } Fe^{2+}: \log \beta_{-1,1,1(int)}^s = -1.15 \quad \log \beta_{-2,1,1(int)}^s = -10.05.$$

Experimental data above surface site saturation can be explained by $Fe(OH)_2$ precipitation at the nanoparticles surface, and the formation of a polymer surface complex given by surface equilibrium:



and $\log K = 2.2$

The optimum values for the surface site density and specific capacitance are $2.07 \text{ sites.nm}^{-2}$ and 1.98 F.m^{-2} respectively.

5.1 INTRODUCTION

Iron is an important element in the environment and is the subject of much interest because its oxides scavenge other heavy metals. This element can exist in a number of oxidation states, the II and III states being important in natural waters. The relative stability of the different oxidation states depends on upon pH, and on redox potential. $Fe(II)$ is thermodynamically stable in reducing environments and $Fe(III)$ in oxic waters. The redox cycle of iron in the natural systems has been widely studied in these past years (1), but the interaction in term of an adsorption process of $Fe(II)$ on $Fe(III)$ oxi(hydr)oxides is much less documented (2-4).

Adsorption of metal ions on iron oxides is well known and has been mainly studied on the poorly crystallized oxihydroxide (ferrihydrite) and on goethite (α - $FeOOH$), and to a lesser

extent on lepidocrocite (γ -FeOOH), hematite (α -Fe₂O₃) and magnetite (Fe₃O₄). The adsorption of metal ions by oxides is based on the formation of surface complexes with deprotonated surface hydroxyl groups. Only a few studies deal with Fe(II) adsorption on iron oxide (2-4). This sorption process is critical as it lowers the activation energy of many reducing processes linked with the oxidation of Fe(II): (i) the oxygenation (O₂ reduction) of Fe(II) in presence of ferric particles (5), and of natural organic matter (6), and (ii) the abiotic reduction of nitrites, nitrophenols and pertechnetate (4,7,8).

The aim of the present study is to investigate the adsorption of Fe(II) at the surface of nanoparticles of hematite, under very strict anoxic conditions. The assessment of acid-base properties of the hematite-solution interface was required for the later evaluation of the Fe(II) surface complexes stability constants. This study was performed on a wide range of Fe(II) total concentrations, both lower and larger than the concentration of particle reactive surface sites concentration, which allow to assess the formation of polymer complexes at the particles surface. Experimental data were evaluated on the basis of the electrostatic constant capacitance model.

5.2 MATERIALS

5.2.1. Chemicals and solutions

The hematite α -Fe₂O₃ used for this study was prepared by adding a solution of Fe(NO₃)₃ (Merck p.a.), to boiled and vigorously stirred water according to the method of Sorum (9). To remove the counter ions the suspension was dialyzed. After 10 days the pH of the resultant suspension was about 4. For hematite particles, characteristic X-ray diffraction reflections at $2\theta_{Cu\alpha} = 24.1^\circ, 33.1^\circ, 35.6^\circ, 40.85^\circ, 49.5^\circ, 54.1^\circ$ and 64° were observed. Electron micrographs (Fig. 1) showed spherical particles with diameters ranging between 10 and 12 nm. The specific surface area was $109.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ according to the BET method (10). The total concentration of iron in hematite suspension was determined by atomic absorption spectrometry (AAS). Solutions of HNO₃ and NaOH were prepared from Titrisol (Merck) ampoules. The stock solutions of Fe²⁺ were obtained by dissolving appropriate amounts of FeSO₄·7H₂O (Merck p.a.) in water, under argon. To prepare those solutions only distilled,

degassed and boiled water was used. A constant ionic strength of 1, 0.1 or 0.01 M NaNO₃ was maintained in all solutions by dissolving required amounts of NaNO₃ (Merck p.a.).

5.2.2. Apparatus

The potentiometric titrations were performed with an automatic system consisting of a pHmeter Metrohm and a dosimat Metrohm coupled to a PC to control the addition of base. The values of pH were monitored potentiometrically; we used a combined glass electrode Metrohm. The titration cells were kept at $298.0 \pm 0.3 \text{ K}$. The X-ray diffraction profile was recorded on a Siemens D-5000 diffractometer. The concentration in soluble Fe(II) was measured on a 3452A Diode Array Spectrophotometer (Hewlett Packard 845A).

5.3 EXPERIMENTS

5.3.1. Titrations

The surface reactions of hematite nanoparticles were investigated by potentiometric titrations. In order to determine the hematite nanoparticles PZNPC, titrations have been carried out at different ionic strengths, 0.01, 0.1, and 1 M NaNO₃. Then, to minimize variations of activity coefficients, a constant ionic medium of 0.1 M NaNO₃ was used for all experiments. The solid concentration was $0.53 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. The suspension was purged with argon for 1 h to remove oxygen and during all experiments, suspensions were kept under a continuous flow of argon, and kept homogeneous with a magnetic stirrer. A gas purification set-up was required for producing and maintaining a pure oxygen free atmosphere. The argon gas was bubbled through acidic (H₂SO₄, 10%) and basic (NaOH, 10%) solutions, in order to absorb basic and acidic impurities, and also passed through a solution of the ionic medium (NaNO₃ 0.1 M) to maintain the correct $P_{\text{H}_2\text{O}}$. After 4 h purging, pyrogallol powder was added in the NaOH solution, in order to reduce traces of oxygen. The free H⁺ concentration, h , was determined by measuring the emf, E(mV), of the cell with a combined glass electrode. To vary h , OH⁻ (NaOH) was added. h can be calculated according to the formula:

$$E \text{ (mV)} = E^\circ \text{ (mV)} + k \text{ (mV)} \log h \quad (1)$$

E° and k were previously determined by the electrode calibration, following the Gran titration method (11).

The potentiometric titrations were followed with $-\log h$ between 4 and 9 (12). Below and above these values, the dissolution of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ can be expected. Depending on the value of $-\log h$, and the presence or absence of Fe(II) , equilibration times showed a considerable variation. Because of the oxygen sensitive ion Fe^{2+} , it seemed necessary to limit the reaction time, to avoid the possible oxidation of iron (II) by oxygen. As a criterion for stable readings, 0.1 mV on 10 minutes was accepted; equilibration times between each addition did not exceed 1 hour. The titrations on the H^+ -hematite system and the system H^+ -hematite- Fe^{2+} were started with suspension at $-\log h = 4$ and continued by adding OH^- ($[\text{NaOH}] = 0.01 \text{ M}$). To minimize local OH^- excess, base was added at a rate of $0.05 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. To investigate the reproducibility of hematite surface properties, (PZNPC, and acidity constants), titrations were performed on hematite suspensions synthesized in three different occasions (Fig. 2a).

In one titration, the total concentration of unadsorbed iron was measured after each addition of base, once reached equilibrium. Aliquots of the suspension were sampled with a syringe and filtered on $0.05 \mu\text{m}$ pore size membrane. The Fe(II) concentration in the supernatant solution was analyzed spectroscopically at 510 nm, after complexation of Fe(II) by orthophenanthroline (13).

5.4 DATA TREATMENT

In contact with water, metal oxide surfaces coordinate with water molecules, and form a hydroxylated surface (14,15). Hematite surface sites can be symbolized by $\equiv\text{FeOH}$. The surface reactive groups can take up and release hydrogen ions, and also take part in complexation reactions with metal ions and ligands. Equilibrium involving H^+ , $\equiv\text{FeOH}$, and Fe^{2+} can be represented by the general equation:



Acid / base equilibrium involving the surface hydroxyls are given by



The hydrolysis of Fe^{2+} is expressed by



It should be noted that $\beta_{p,q,r}^s$ and $\beta_{p,q,0}^s$ are conditional constants. To obtain the corresponding intrinsic constants they must be corrected for the coulombic energy of the charged surface:

$$\beta_{p,q,r}^{s(\text{int})} = \beta_{p,q,r}^s e^{((p+2r)F\psi/RT)} \quad (5)$$

$$\beta_{p,q,0}^{s(\text{int})} = \beta_{p,q,0}^s e^{(pF\psi/RT)} \quad (6)$$

where ψ is the surface potential. Combining the law of mass action with the mass balance for H^+ , Fe^{2+} and $\equiv\text{FeOH}$ results in:

$$H = h - K_w h^{-1} + \sum p \beta_{p,q,0}^{s(\text{int})} e^{-(pF\psi/RT)} h^p b^q + p \beta_{p,0,r}^s h^p c^r + \sum p \beta_{p,q,r}^{s(\text{int})} e^{-(p+2r)F\psi/RT} h^p b^q c^r \quad (7)$$

$$B = b + \sum q \beta_{p,q,0}^{s(\text{int})} e^{-(pF\psi/RT)} h^p b^q + \sum q \beta_{p,q,r}^{s(\text{int})} e^{-(p+2r)F\psi/RT} h^p b^q c^r \quad (8)$$

$$C = c + \sum r \beta_{p,0,r}^s h^p c^r + \sum r \beta_{p,q,r}^s e^{-(p+2r)F\psi/RT} h^p b^q c^r \quad (9)$$

where H, B, and C are the total concentrations of H^+ , $\equiv FeOH$ and Fe^{2+} and h , b , and c are their corresponding free concentrations. K_w is the ionic product of water and $\beta_{p,0,r}$ represents the stability constants of the hydroxo complexes of Fe^{2+} . The values of K_w and $\beta_{p,0,r}$ used in this study are collected in Table 1, represented by $\log K$. According to the constant-capacitance model (16), ψ is related to the surface charge σ by the equation:

$$\psi = \frac{\sigma}{\kappa} \quad (10)$$

where κ is the specific capacitance ($C V^{-1} m^{-2}$). The surface charge (in $mol.l^{-1}$) is obtained from:

$$T_\sigma = \sum p \beta_{p,q,0(int)}^s e^{-(pF\psi/RT)} h^p b^q + \sum (p+2r) \beta_{p,q,r(int)}^s e^{-((p+2r)F\psi/RT)} h^p b^q c^r \quad (11)$$

or in electrostatic quantities ($C m^{-2}$)

$$\sigma = \frac{T_\sigma F}{s.a} \quad (12)$$

where s is the specific surface area ($m^2.g^{-1}$) and a is the concentration of solid in $g.l^{-1}$. Within the scope of the constant capacitance model, the surface potential and the surface charge, σ , are related by

$$\sigma = \kappa \psi \quad (13)$$

From equations (12) and (13), one obtains

$$\psi = \frac{T_\sigma F}{s.a.\kappa} \quad (14)$$

The equilibrium constants $\beta_{p,q,r(int)}^s$ and $\beta_{p,q,0(int)}^s$ were evaluated with the aid of the computer program GRFIT (17).

5.5. RESULTS

5.5.1. Acid-base properties of hematite nanoparticles

To illustrate the acid-base properties of $\alpha-Fe_2O_3$, the average number of protons released per $\equiv FeOH$ surface site, Z , was calculated using Eq. (15) and plotted as a function of $-\log h$ (Fig.2a,b) in the range $4.0 < -\log h < 9.0$.

$$Z = - \frac{(H - h + K_{wh}^{-1})}{B} \quad (15)$$

Figure 2 shows that the hematite surface has a point of zero net proton charge (PZNPC) near $-\log h = 8.5$ (Fig. 2b). Proton saturation of the sites is approached at $-\log h < 4$; the protonation of hematite is almost complete and this saturation indicates a surface site concentration $B = 0.2$ mM corresponding to a site density of 2.07 sites. nm^{-2} . These data were used to obtain the intrinsic acidity constants $\beta_{1,1,0(int)}^s$ and $\beta_{-1,1,0(int)}^s$ and the optimized value for the specific capacitance. The formation constants are defined according to the following equilibria:



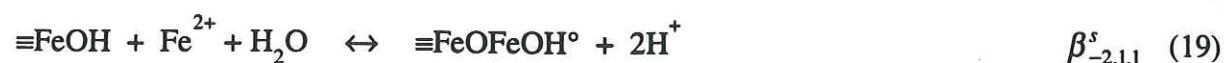
The values obtained for $\log \beta_{1,1,0(int)}^s$ and $\log \beta_{-1,1,0(int)}^s$ constants and κ are given in Table 2.

5.5.2. Adsorption of Fe²⁺ onto hematite

The surface complexation was studied in 6 titrations. The experiments were carried out with B=0.2 mM and the ratio between the total concentration of Fe²⁺ and ≡FeOH covered a wide range, below and above surface sites saturation. Experimental data are plotted as Z versus -logh. For C / B = 0.15, 0.28 and 0.88 the data are presented in Fig.3a, and for ratios above surface sites saturation, 1.45, 2.25 and 4.4 in Fig.3b.

The curves coincide at values of -logh < 5.5. At -logh > 7.5 the different curves are parallel to each other as well as to the titration curve obtained in the absence of Fe(II). This is in good agreement with the observation Fig.4 that adsorption starts around pH = 5 and tends to be over at pH = 7.5.

The evaluation of a model for the H⁺ - ≡FeOH - Fe²⁺ system consisted of a test of combinations of complexes with different compositions. For C / B < 1 the best fit was obtained with a model assuming below surface site saturation the formation of two complexes according to the following equilibria:



The values obtained for logβ_{-1,1,1(int)}^s and logβ_{-2,1,1(int)}^s are reported in Table 3.

Above surface sites saturation, (Fig. 3b), i.e., C / B = 1.45, 2.25, and 4.4. The sharp increase observed at -logh = 7.3 can correspond to the formation of Fe(II) precipitate, Fe(OH)₂(s) in solution, including the formation of a new mineral surface. When we have a ratio [Fe(II)]_t / [≡FeOH]_t > 1, i.e. an excess of adsorbed iron with respect to surface site concentration, experimental data clearly show that two protons are released per Fe(II) adsorbed (Z / [Fe(II)]_{ads} ≈ 2) for -logh ranging between 5.5 and 7.5. We assume the surface area of these new clusters to be negligible compared to that of nanoparticles and thus, we

neglected the acid-base and adsorption reactions on this surface. The solubility constant of Fe(OH)₂(s) is estimated to be K_{scal} = 2.5 · 10⁻¹⁷ mol³.l⁻³.

5.6 DISCUSSION

The sorption and surface precipitation of Fe(II) had until now only been reported in a very qualitative way (18). The experimental data obtained in the present study, were collected in the range 4.0 < -logh < 9.0. The limits of this range were chosen to avoid hematite surface dissolution. Since ferrous iron is known to be more easily oxygenated when Fe(II) is adsorbed on Fe(III) (hydr)oxides particles (5) as when Fe(II) is dissolved, the studies were performed rigorously controlled anoxic conditions. The measurements of O₂ shows that oxygen pression was below 10⁻³⁴ atm.

5.6.1. Hematite surface properties

The surface sites concentration is of 0.2 mM. This result corresponds to an average of one site per six iron atoms, a value close to that reported for highly divided Fe hydroxydes (19). The PZNPC of 8.5 obtained for the nanoparticulate hematite is in good agreement with data found in the literature (20, 21), although lower values have been reported (7.5 for synthetic hematite and 7.8 for natural hematite (22)). These low PZNPC values have been attributed to the presence of CO₂ (23). Hsi and Langmuir (22) have also used a high value for the surface sites density (19 site.nm⁻²). Our value (2.07 site.nm⁻²) is close to the average value for mineral particles mentioned by Davis and Kent (2.31 site.nm⁻²) (24), and to the 2.79 site.nm⁻² obtained by Coughlin and Stone on the basis of Fe(II) adsorption data (3). We might consider here the fact that the hematite particles synthesized following Sorum recipe are in the nanometer range size, between 10 and 12 nanometers, and even some of 7 nanometers as observed by TEM (Fig. 1). Those particles display a very important reactivity due to their very high specific surface area (109.3 m²/g) compared to that of crystalline hematite (2 m².g⁻¹ for particles of 1μm diameter.

5.6.2. Fe(II) adsorption

Lepidocrocite and magnetite have before been modeled successfully, assuming the same surface complexes (2,4). The predominant species is the charged complex $\equiv\text{FeOFe}^+$, whereas $\equiv\text{FeOFeOH}^\circ$ plays a minor role up to pH 8 (Fig. 5). Under the experimental conditions chosen in the present study ($0.15 < \text{B/C} < 0.8$), the adsorption edge of Fe^{2+} on hematite extends over two pH units, between 5.5 and 7.5 (Fig. 4) and the $\equiv\text{FeOFeOH}^\circ$ species becomes the dominant Fe(II) surface species only at $\text{pH} > 7.9$.

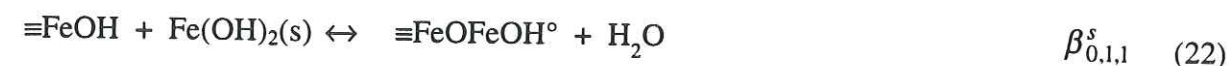
Iron(II) adsorption process was investigated not only below, but also above the monolayer formation. To get a good description of this system, the experimental data above $\text{pH} = 7.3$ were fitted assuming the formation of a $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ precipitate as the observed sharp edge is characteristic of a precipitation process. The modelisation of experimental data lead to:



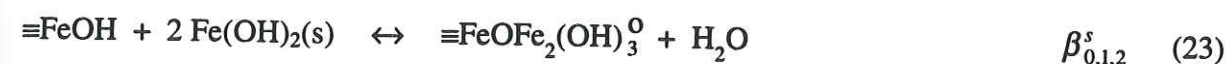
where cK_s is a conditional ($I = 0.1 \text{ M}$) solubility product. In homogeneous solution, the Fe(II) ion activity product at saturation is $K_s = 10^{-15.1} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}$ (25). The conditional solubility product in homogeneous solution is (Eq. 20), ${}^cK_s = 10^{-14.5} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}$. Therefore at the Fe(II) total concentrations used in these experiments, the precipitate $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ should occur only above $-\log h = 8.25$. The Z curves are thus not consistent with a homogeneous precipitation process. The surface precipitate is less soluble than $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ precipitated in homogeneous solution. The surface enhances Fe(II) precipitation.

$$\begin{aligned} (\text{Fe}^{2+})(\text{OH})^2 &= 10^{-15.1} \\ [\text{Fe}^{2+}] \gamma_{\text{Fe}^{2+}} [\text{OH}^-]^2 \gamma_{\text{OH}^-}^2 &= 10^{-15.1} \\ [\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 &= 10^{-14.5} \end{aligned} \quad (20)$$

The equilibria (18) and (19) were written in terms of the new component $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$:



To interpret the excess of protons released for $7 < \text{pH} < 7.3$ and $Z > 2$, we propose the formation of a surface polymer complex $\equiv\text{FeOFe}_2(\text{OH})_3^\circ$:



The values of the equilibrium constants for equation (20) to (23) are given in Table 4. No reference could be obtained on analogue or other Fe(II) hydroxypolymers in homogeneous solution.

The number of protons released per site was thus computed (Fig. 3) according to:

$$Z = \frac{-([\equiv\text{FeO}^-] - [\equiv\text{FeOH}_2^+] + 2[\text{Fe}(\text{II})]_t - [\equiv\text{FeOFe}^+] - 2[\text{Fe}^{2+}] - [\text{FeOH}^+])}{[\equiv\text{FeOH}]}$$

with reference to a surface saturated with $\equiv\text{FeOH}$ neutral sites and assuming for $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ an activity of 1.0.

5.7 CONCLUDING REMARKS

The experimental data on Fe(II) adsorption and surface precipitation on hematite nanoparticles presented here are consistent with a chemical view of surface species dependent on acid-base and metal-binding equilibrium on the surface. A surface coordination chemistry framework helps in understanding interactions of protons, and metals at the oxide / water interface and is useful in studying surface catalyzed reactions. A model of the hematite surface in the presence of Fe^{2+} ions is proposed in which, both $\equiv\text{FeOFe}^+$, $\equiv\text{FeOFeOH}^\circ$ and $\equiv\text{FeOFe}_2(\text{OH})_3^\circ$ surface complexes are formed together with a surface $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$, as Fe(II)

concentration goes beyond that of surface sites. Spectroscopic data are required to confirm the formation of such surface species.

References

1. Stumm, W., and Sultzberger, B., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 1289-1294 (1991).
2. Zhang, Y., Charlet, L., and Schindler, P.W., *Colloid and Surfaces*, **63**, 259-268 (1992).
3. Coughlin, and Stone *Environ. Sci. Tech.* **29**, 2445-2455 (1995).
4. Klausen, J.W., Trober, S.P., Haderlein, S.B., and Schwarzenbach, R.P., *Environ. Sci. Tech.* **29**, 2396-2404 (1996).
5. Tamura, H., Kawamura, S., and Nagayama, M., *Corros. Sci.* **20**, 963-971 (1980).
6. Liang, L., Mc Nabb, J.A., Paulk, J.M., Gu, B., and Mc Carthy, J.F. *Environ. Sci. Tech.* **27**, 1864-1870 (1993).
7. Sørensen, J. and Thorling, L., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 1289-1294 (1991).
8. Cui, D., and Ericksen, T.E., *Environ. Sci. Tech.* **30**, 2259-2262 (1996).
9. Sorum C.H., *J Am. Chem. Soc.* **50**, 1263-1267 (1928).
10. Brunauer, S., Emmett, P.H., and Teller, E., *Amer. Chem. Soc.*, **60**, 309-319 (1938).
11. Gran G., *Analyst*, **77**, 661-671 (1952).
12. Suter, D., Banwart, S., and Stumm, W., *Langmuir*, **7**, 809-813 (1991).
13. Jeffrey, G.H., Bassett, J., Mendham, J., Denney, R.C. *Vogel's Textbook of quantitative chemical analysis*, Wiley and Sons, 1989.
14. Westall, J.C., in "3Geochemical processes at mineral surfaces". (J.A. Davis and K.F. Hayes Eds.) p 54. Am. Chem. Soc. Washington D.C., 1986
15. Kuntz, and Heinrich, *Rev. Phys.B*, **34** (1987).
16. Morel, F.M.M., Yeasted, J.G., and Westall, J.C., in "Adsorption of inorganics at solid-Liquid interfaces". (M.A. Anderson, and A.J. Rubin Eds.), p 263. Ann Arbor Science, Ann Arbor, 1981.
17. Ludwig, C. GRFIT: A program for solving speciation problems: evaluation of equilibrium constants and other physical parameters. University of Berne, 1992.
18. Blesa, M.A., and Matijevic, E. *Adv. Colloid Interfacs Sci.* **29**, 173-221 (1989).
19. Spadini, L.; Schindler, P.W.; Charlet, L.; Trusch, B.; Manceau, A. to be submitted in *Journal of Colloid and Interface Science*.

20. Breeuwsma, A., and Lyklema, J., *J. Colloid.Interface.Sci.* **43**, 437- (1973).
21. Fokkink, L.G.J., De Keiser, A., Kleijn, J.M., and Lyklema, J., *J. Electroanal. Chem.* **208**, 401-403 (1986).
22. Hsi C.K.D., Langmuir D., *Geochim. Cosmochim. Acta.* **49**, 1931-1941 (1985).
23. Hiemstra, T., De Wit, J.C.M., and Van Riemsdijk, W.H., *J. Coll. Inter. Sci.* **133**, 105-117 (1989).
24. Davis, J.A., and Kent, D.B., in "Mineral-Water Interface Geochemistry", (M.F. Hochella and A.F. White Eds.), Reviews in Mineralogy Vol. 23, pp. 177-260. Mineralogical Society of America, Washington, D.C. 1990.
25. Smith, R.M., and Martell, E. Critical stability constants. Vol. 4: Inorganic complexes, Plenum Press, New York, 1976.

Figure captions

Figure 1. Transmission electron micrograph of hematite particles obtained from a suspension at pH 4.

Figure 2. Experimental data from acid/base titrations for (a) three different preparations of hematite, in 0.1 M NaNO₃, and (b) in 0.02 M NaNO₃ (×), in 0.1 M NaNO₃ (○), and in 1 M NaNO₃ (+), plotted as Z vs. pH curve. Z is defined as the average number of protons reacted per surface site ≡FeOH

Figure 3. Experimental data from titrations of hematite- Fe²⁺ system, in 0.1 M NaNO₃, with [≡FeOH]_t = 0.2 mM. (a) below surface site saturation with C/B = 0 (○), 0.14 (Δ), 0.28 (◇), and 0.8 (□), and (b) above surface site saturation with C/B = 0 (○), 1.45 (Δ), 2.25 (◇), and 4.44 (□).

Figure 4. Experimental data and model calculations of Fe(II) adsorption on hematite as a function of pH, with hematite 0.53 g.l⁻¹, for C/B = 0.8 in 0.1 M NaNO₃.

Figure 5. Distribution diagrams of surface species for the system hematite- Fe²⁺ calculated from the constants given in Tables 3 and 4 for (a) C/B = 0.8, and (b) C/B = 4.44, with B = 0.2mM.

Figure 1.

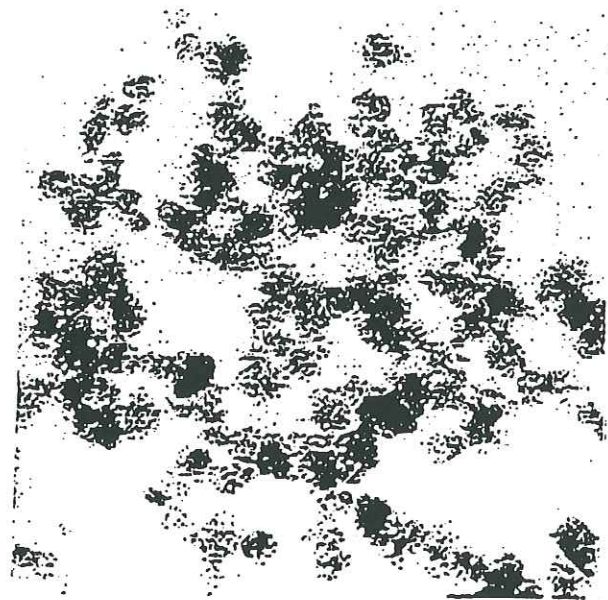


Figure 2a.

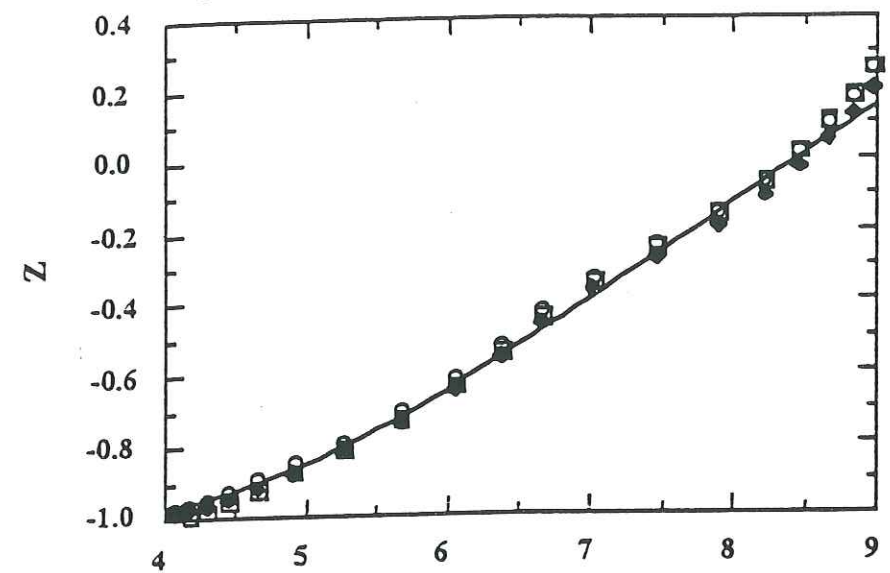


Figure 2b.

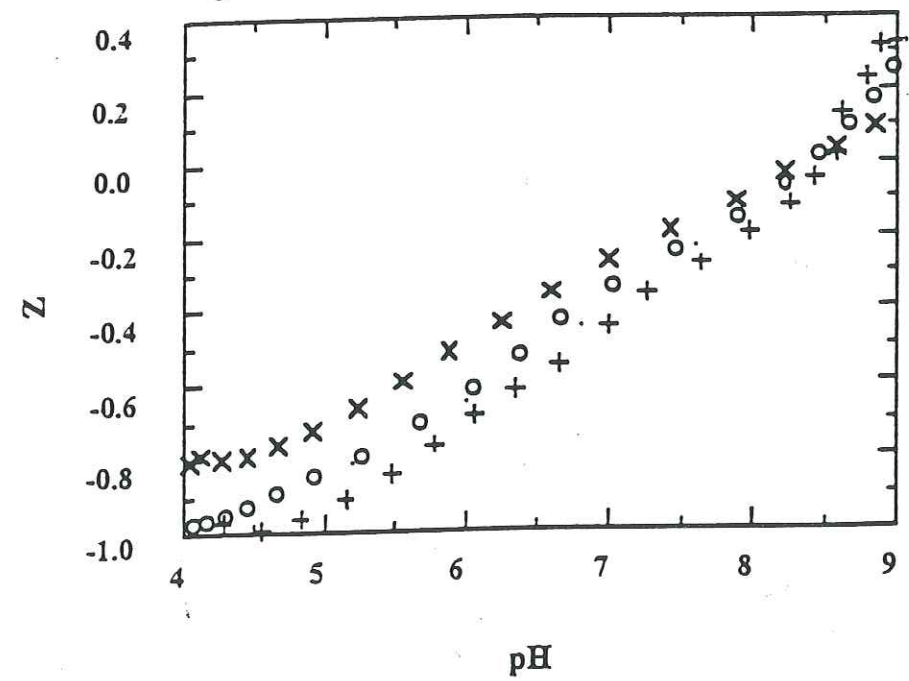


Figure 3a

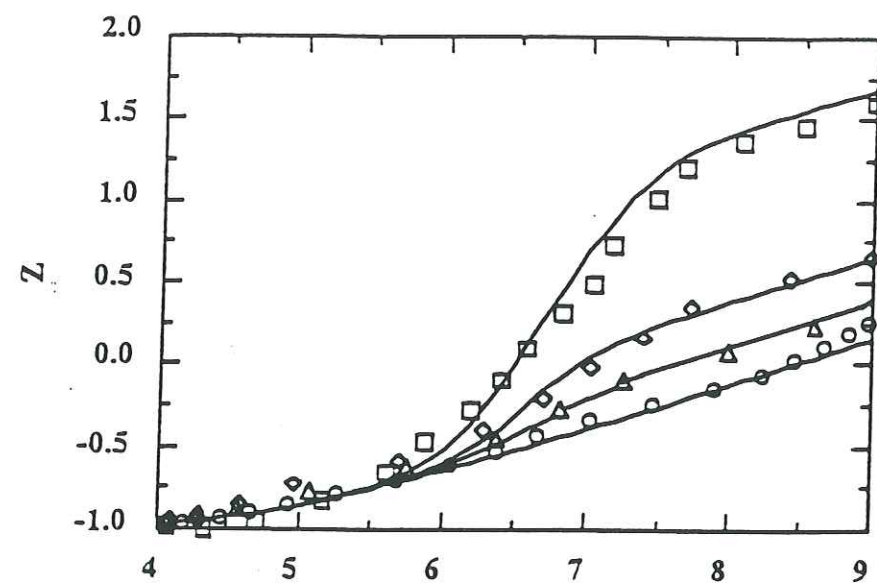


Figure 3b

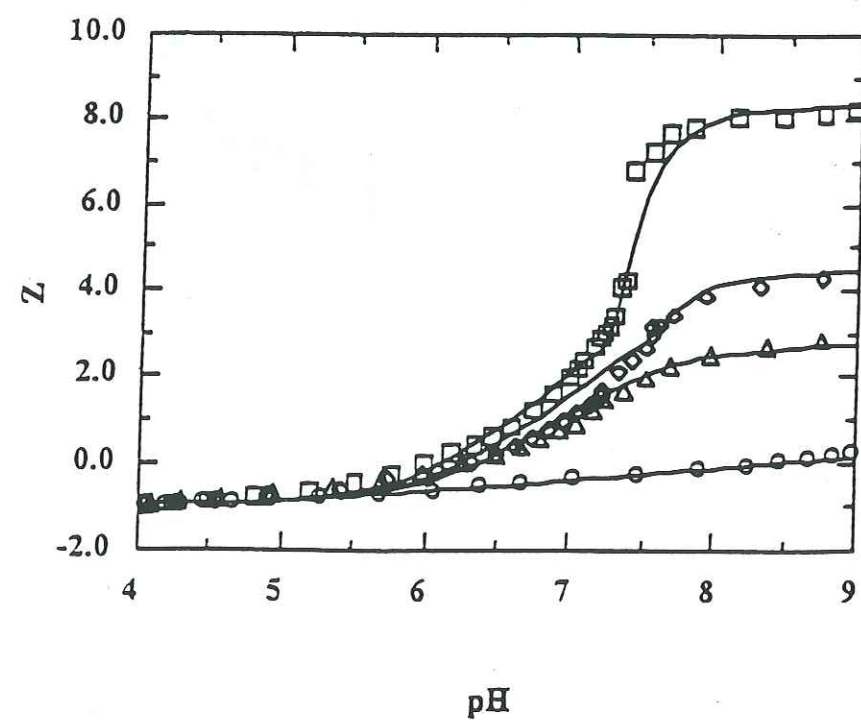


Figure 4.

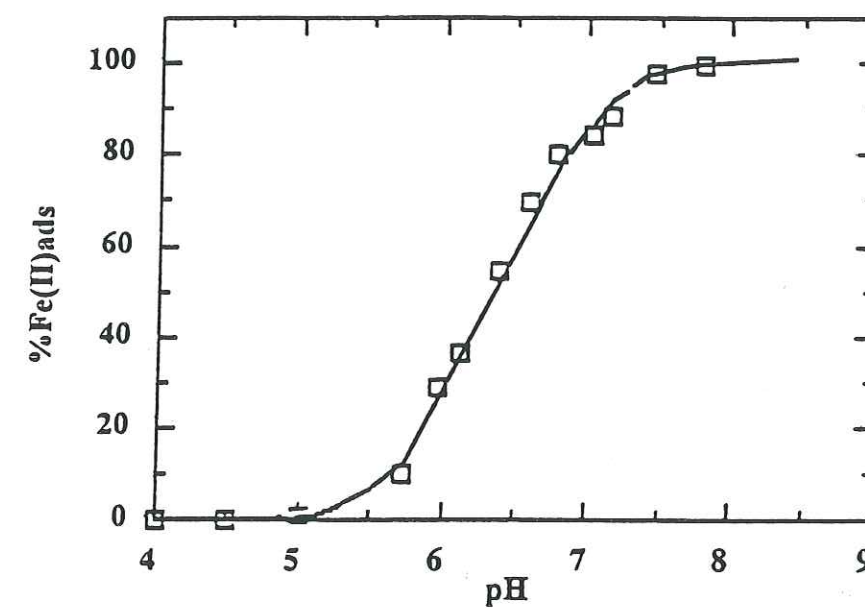


Figure 5a.

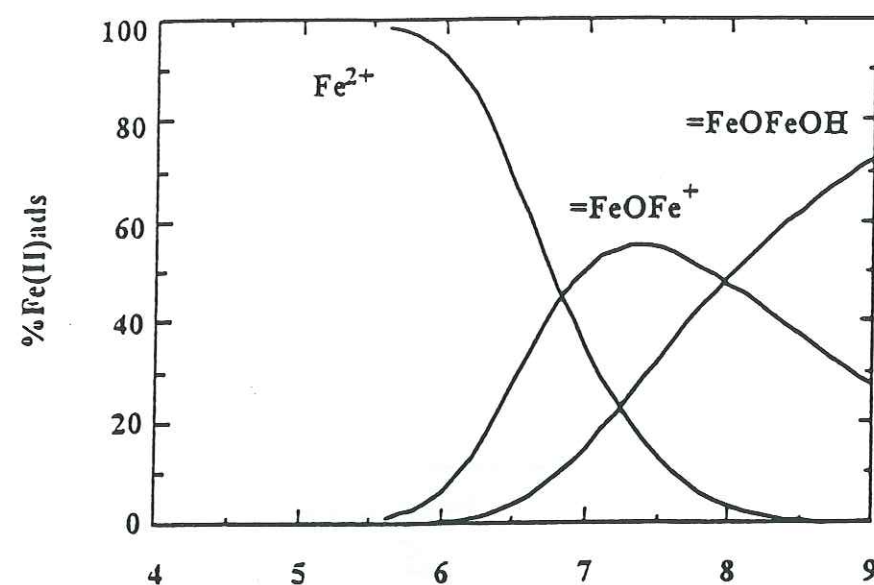


Figure 5b.

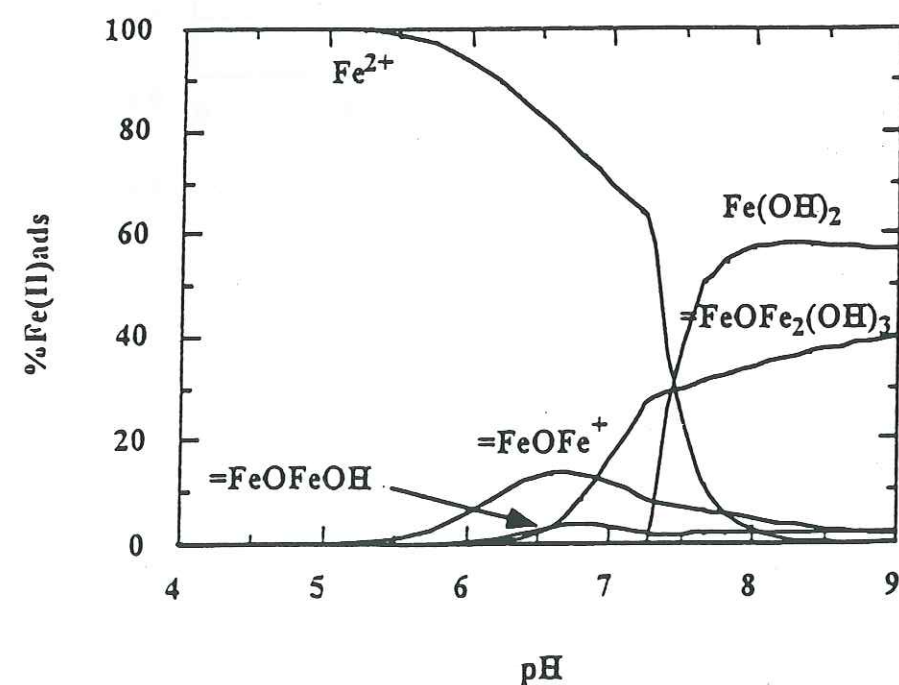


Table 1. Equilibrium constants at 298 K

Equilibrium	log K	Ref.
$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	-13.775	(1)
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$	-9.5	(2)
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-20.6	(2)
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{H}^+$	12.9	(2)
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	11.3	This work

(1) Sjöberg, S. and al., Mar. Chem. 13, 35 (1983)

(2) Smith, R.M., and Martell, E. Critical stability constants. Vol. 4: Inorganic complexes, Plenum Press, New York, 1976.

Table 2. Intrinsic surface acidity constants of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) at 298.3K, $I=0.1$ M NaNO_3

Equilibrium	$\log \beta_{p,q,r(\text{int})}^s$
$\equiv\text{FeOH} + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{FeOH}_2^+$	$\log \beta_{1,1,0(\text{int})}^s = 8.08$
$\equiv\text{FeOH} \leftrightarrow \equiv\text{FeO}^- + \text{H}^+$	$\log \beta_{-1,1,0(\text{int})}^s = -8.82$
Specific surface area	$109.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Site density	$2.07 \text{ sites} \cdot \text{nm}^{-2}$
Specific capacitance	$1.98 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$

Table 3. Intrinsic stability constants of Fe(II) complexes at the hematite-solution interface below surface sites saturation (298.3K, 0.1 M NaNO₃)

Equilibrium	$\log \beta_{p,q,r(int)}^s$
$\equiv\text{FeOH} + \text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{FeOFe}^+ + \text{H}^+$	$\log \beta_{-1,1,1(int)}^s = -1.15$
$\equiv\text{FeOH} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \equiv\text{FeOFeOH} + 2\text{H}^+$	$\log \beta_{-2,1,1(int)}^s = -10.05$

Table 4. Intrinsic stability constants of Fe(II) complexes at the hematite-solution interface above surface sites saturation (298.3K, 0.1 M NaNO₃)

Equilibrium	$\log K_{p,q,r(int)}^s$
$\equiv\text{FeOH} + \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{FeOFe}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	$\log K_{1,1,1}^s = 10.15$
$\equiv\text{FeOH} + \text{Fe}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \equiv\text{FeOFeOH} + \text{H}_2\text{O}$	$\log K_{0,1,1}^s = 1.25$
$\equiv\text{FeOH} + 2\text{Fe}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \equiv\text{FeOFe}_2(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\log K_{0,1,2}^s = 2.2$

Chapitre 6

Reduction by Fe(II) in mineral suspension :

I. The uranium immobilization

E. Liger⁽¹⁾, L. Charlet⁽¹⁾, E. Silvester⁽²⁾, and P. Persson⁽³⁾

⁽¹⁾LGIT-Environmental Geochemistry Group, University J. Fourier, Grenoble, France

⁽²⁾CSIRO, Division of Minerals, Clayton, Australia

⁽³⁾Department of inorganic chemistry, University of Umeå, Umeå, Sweden

Abstract- The kinetics of the reduction of uranyl by Fe(II) has been investigated under various experimental conditions in aqueous suspensions of hematite, a mineral commonly present in soil and in subsoil where it has been found in close association with uranium under natural conditions. Aqueous solutions of Fe(II) were unreactive. In suspension of hematite, Fe(II) reduced U(VI), and the reaction occurs in three steps: a first fast step of U(VI) adsorption followed by two reduction steps which were followed by DR-FTIR. For the first reduction process, apparent pseudo-first order rate constants, k_{obs} , were used to describe the initial one-electron transfer kinetics. The observed rates are strongly dependent on the amount of sorbed Fe(II).

$$\frac{d[\text{U(VI)}]_{\text{ads}}}{[\text{U(VI)}]_{\text{ads}}} = -k [\text{Fe(II)}]_{\text{ads}} [\text{OH}^-] dt$$

These experimental results are discussed in light of the standard redox potentials, and possible reaction pathways, leading to UO_2 , assuming the formation of U(V) in the first reduction step.

6.1 INTRODUCTION

Studies on the solid-solution interface chemistry have mostly emphasized the adsorbent character of solid phases, and particularly of oxides. Mineral surfaces indeed often control the speciation of metals in natural water systems, and thus their mobility. The sorption process is thus important in environmental pollution studies, and also when considering the transport of radionuclides. For example the migration of uranium is largely controlled by sorption reactions. This process has been studied with a variety of sorbents, amorphous ferric oxo(hydr)oxides (1,2), goethite (1), hematite (3,4), and magnetite (5).

Beside these well documented adsorption reactions, less studies have been focused on the catalytic role of suspended particle surfaces in the environment, although, it is now obvious that solid phases may speed up various reactions. It has been recognized that the surface binding of Fe(II), V(IV) and Mn(II) enhance their oxygenation (6-9). Tamura et al. (10) observed an autocatalytic effect of the ferric precipitates produced in the Fe(II)

oxygenation reactions. These oxides further enhance the rate of transformations thermodynamically favored but which are not observed in homogeneous solutions on a time scale of days. Recent studies have demonstrated that iron(II) adsorbed at iron oxides surfaces is involved in nitrite (11), pertechnetate (12), and nitrobenzenes (13), redox transformations.

In the present work we investigate the redox couple $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe(II)}$ in terms of redox potential. In order to demonstrate the catalytic behavior of hematite surface, the redox transformation of uranyl species by Fe(II) either adsorbed or present as free ion has been investigated. We have chosen the hematite as model surface, since this oxide is very abundant in the environment and is one of the most stable ferric (hydr)oxide. Furthermore, hematite is an important component of geological formations found in close association with uranium under natural conditions (14).

6.2 EXPERIMENTAL

6.2.1. Samples preparation

Inorganic Chemicals

All chemicals, Merck products, were of analytical grade and were used without further purification. The stock solutions of Fe^{2+} , and UO_2^{2+} were obtained by dissolving appropriate amounts of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, and $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in water. The acid and the base solutions were prepared from HNO_3 and NaOH Titrisol (Merck) ampoules. To prepare the solutions, only deionized, boiled and degassed water was used.

Mineral Phases

The suspension of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) was obtained by adding $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ to boiling and vigorously stirred distilled water (15). The suspension was then dialyzed for 10 days. The obtained particles were spherical with a diameter of 10-12 nm, and a specific surface area of $109.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. The site density has been evaluated at $2.07 \text{ site} \cdot \text{nm}^{-2}$ (16). Ferrihydrite was synthesized by hydrolyzing a 0.2 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) solution with 1 M NaOH (Merck Titrisol). The precipitate was aged for one week at pH 8.2 (17).

6.2.2. Experimental Procedure

All experiments were carried out at $25.0^\circ\text{C} \pm 0.3^\circ\text{C}$ in a thermostated closed reactor under an oxygen free atmosphere obtained, either by flushing the reactor with purified argon (16) or by working in a glove box. A high constant ionic strength of 0.1 M NaNO_3 background electrolyte was used to maintain constant the activity coefficients.

Eh and pH measurements

The adsorption of Fe^{2+} at various $[\text{Fe(II)}]_t / [\equiv\text{FeOH}]_t$ ratios were followed by potentiometric (pH and Eh) titrations. The experiments were conducted using a $0.53 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ hematite suspension, with $[\text{Fe(II)}]$ initial concentrations of 0.145 to 4.44 times the total concentration of surface hydroxyl sites, $\equiv\text{FeOH}$, and performed with an automatic system. This system consists of a 713-pHmeter Metrohm and a 665-Dosimat Metrohm coupled to a PC to control base additions. The pH value was monitored potentiometrically with a combined glass electrode (Metrohm). The redox potential Eh was measured by a combined Pt electrode (Metrohm). The electrodes were connected to the pHmeter and calibrated by the Gran titration method (18) for the glass electrode and by the Zobel's potential method for the Pt electrode (19). The concentration of soluble Fe(II) was measured spectrophotometrically, after complexation of Fe(II) by orthophenanthroline (20) with a 3452A Diode Array Spectrophotometer (Hewlett Packard).

Adsorption and reduction measurements of uranyl

Uranyl adsorption was investigated in batch experiments. A suspension of $0.53 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ of hematite was degassed and its pH fixed at 4. The solution of uranyl was then added. pH was adjusted with a 0.04M NaOH solution to the desired pH value within the range $4 < \text{pH} < 9$. Typical characteristic reaction times for metal adsorption are on the order of seconds to minutes (21,22). The equilibration time for each point was chosen to take into account only the first step of uptake and to avoid the second step, considered as a diffusion into the matrix (1). Once fulfilled the pH stability criterion, 0.1 mV in 10 minutes, a 10 ml aliquot of suspension was sampled and filtered on a $0.05 \mu\text{m}$ pore diameter membrane. The filtered solution was then analyzed.

Uranyl reduction kinetic experiments were carried out with and without suspended hematite particles. A suspension of 0.53 g.l⁻¹ of hematite was equilibrated for one hour at various pH, under argon purge. An aliquot of FeSO₄ solution was then added and the pH was readjusted with 0.04 M NaOH solution. The experiments were performed by adding uranyl solution to the reaction medium at t=0, and subsequent sampling at different time intervals. The reaction rate was determined as a function of [Fe(II)]_t, [U(VI)]_t, and pH. The experiments lasted several days. The samples were withdrawn with a syringe and immediately filtered through a 0.05 µm pore diameter membrane filter. The filtered particles were slowly washed with a 0.5 M NaHCO₃ solution to release the U(VI) adsorbed onto hematite particles. The α spectroscopy was used to measure the activity (in Bq) of uranium remaining on the filter. This spectroscopic method allowed us to check that our desorption method was efficient, i.e. that less than 4.2 10⁻¹⁰ M of uranium remained on the suspended sample (<0.1ppb on dry sample). The pH of the filtered solution and the washing solution was fixed to pH 7, before analysis. Aqueous uranium concentration was measured by laser induced-fluorescence on a Scintrex UA-3 (23). The measurements are based on the fluorescence of uranyl complex formed by addition of a buffered inorganic complexing agent called FLURAN. This converts the various uranyl species present in the sample into a single phosphato complex that has a high luminescence. The detection limit of this analytical technique is 2.10⁻¹⁰ mol.l⁻¹.

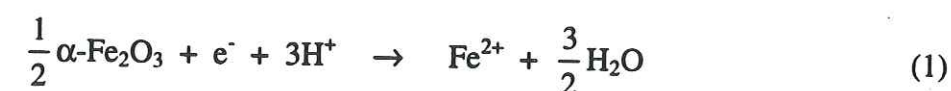
The interaction of uranyl with hematite surfaces has also been studied by FTIR spectroscopy. The main objective of these experiments was to investigate if the reduction of uranyl on hematite could be followed with infrared spectroscopy. The FTIR spectra were recorded using a Perkin-Elmer 2000 spectrometer equipped with a DTGS detector. Each sample was filtered on a 0.05mm diameter pore membrane, and was then let dry during one hour in a dessicator flushed with argon. The dry solid samples were recorded as diffuse reflectance (DR) spectra, using a Harrick diffuse reflectance unit, from 0.3% (hematite) by weight mixtures with finely powdered KBr (Merck, IR spectroscopic grade). The sample is mixed very gently with KBr in an agate mortar. KBr was also used as background. The final DR spectra were the average of 500 scans. ATR techniques could not be used, due to the low solid concentration of the hematite nanoparticle suspensions. To isolate the spectral features of adsorbed species, the spectrum of pure hematite, prepared at pH 6.2 in the absence of ionic medium, was subtracted in appropriate fractions from the spectra of the uranyl/hematite samples. The same spectrum

subtraction could be used for all samples since hematite does not have any bands that vary with pH in the frequency region of interest, 700-1300 cm⁻¹. The subtraction factor was always in the region 0.95-1.05. Calculations and plotting were made with the program Spectrum 2000 for Windows, Perkin-Elmer.

6.3 RESULTS

6.3.1. Redox Potential in Fe(II)-rich hematite suspension

The redox potential in the bulk solution has been measured in hematite suspension where the Fe(II) total concentration varied from 14.5% to 444% of the total surface site concentration. Figure 1a shows the electrode potential as a function of pH of the system consisting of Fe(III)(hydr)oxide / Fe(II), with [Fe(II)]_t varying from 2.92 10⁻⁵ M to 8.76 10⁻⁴ M. The potential decreases gradually, as the pH increases, in accordance with equation (2) given below. In the acid domain, Eh vs. pH curves run parallel to the Fe(III) / Fe(II) boundary line, in good agreement with theoretical calculations. The higher the total Fe(II) concentration is, the lower is the Eh. Above 80% of surface sites coverage, as the surface saturation is approached, i.e. around [Fe(II)]_t = 1.6.10⁻⁴ M, the decrease of Eh is no longer significant. Figure 1b shows clearly that, when surface saturation is reached, (i.e. above 2.10⁻⁴ M), the increase in Fe(II) concentration has no longer an effect on the Eh value, i.e. the slope of Eh vs. [Fe(II)] tends toward zero value. Actually above this concentration, all curves are superposed. The half redox reaction can be described as follows:



According to the Nernst equation, this reaction can be expressed as:

$$\text{Eh} = \text{Eh}^\circ + 0.059 \log \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (2)$$

$$Eh = Eh^\circ - 0.059 \log[Fe^{2+}] - 0.177 pH$$

The standard redox potential Eh° characteristic of our system has been assessed on the base of our experimental results, in the pH range where no adsorption occur ($4 < pH < 6$). As depicted in Table 1, the Eh° value for hematite nanoparticles is very closed to that for ferrihydrite, although X-ray data indicate that ferrihydrite is only present as traces in the nanoparticles.

The X-ray diffractogram of hematite (Fig.2) displays a pic at $2\theta = 46.5^\circ$, which suggests the presence of traces of ferrihydrite. The Figure 3 shows that, for the same concentration of Fe(II), the adsorption edge on ferrihydrite is shifted upwards compared to hematite. This difference in adsorption edge confirms that ferrihydrite is only present as traces. The complexation constants on both surfaces are presented in Table 2.

6.3.2. Uranyl adsorption

Speciation Study

The stoichiometry and stability of the hydroxo complexes of uranyl ion UO_2^{2+} , have been discussed by a number of authors, (25-27). The study of U(VI) species in neutral and alkaline solutions is complicated by the formation of a number of sparingly soluble solid phases and by the possible $CO_2(g)$ contamination which produces very strong carbonate complexes (4,28,29). There is experimental evidence for the existence of various anionic U(VI) hydrolysis species. Several complexes have been proposed, mainly $(UO_2)_3(OH)_7^-$ (30), and $UO_2(OH)_4^{2-}$ (31). According to the latest OECD compilation, (Table 3) (27), it seems that polymers only appear if a total concentration larger than 5.10^{-4} M is used (Fig. 4a). At a concentration of 5.10^{-7} M a single monomer species $(UO_2)(OH)_2^0$ dominates the speciation between pH 6 and pH 8 (Fig. 4b). In the present work, total uranyl concentrations were therefore chosen below 5.10^{-7} M in order (i) to avoid the formation of hydroxypolymers or carbonate complexes in case of an eventual $CO_2(g)$ contamination, and (ii) to approach the conditions representative of natural systems.

Uranyl Adsorption Study

The percentage of uranium adsorbed as a function of solution pH is shown in Figure 5, the complexation constants are reported in Table 4. As shown in EXAFS studies (2), the experimental data are explained by the bidentate complex $(\equiv FeO)_2UO_2^0$ formation. In agreement with previous studies (1,2,32) the isotherm demonstrates that uranyl is strongly adsorbed onto this material. However, complexation constants differ from previously determined constants (1) due to the peculiar acid-base characteristic of the nanoparticulate hematite (Table 2).

An experiment at high U(VI) concentration was followed by FTIR spectroscopy. This preliminary study had only a qualitative purpose. Figure 6 displays spectra of U(VI) adsorbed at different pH. The U(VI) adsorption study shows that uranium(VI) adsorbed has a band close to 900 cm^{-1} . ν_3 bands for uranyl ion coordinated to oxide mineral surfaces were reported to vary between $910\text{--}925\text{ cm}^{-1}$ (4,33), according to the experimental conditions (Table 5). No significant change with pH is observed on the spectra, and the ν_3 band at 902 cm^{-1} remains rather identical. This suggest that no major structural changes occur when pH is raised, i.e. that there is no formation of U(VI) surface polymers, in accordance with the study of Waite et al. (2).

6.3.3. Uranyl surface reduction

Kinetic Study

Although, the reduction of U(VI) by Fe^{2+} is thermodynamically possible (Fig. 7), no significant reduction is observed in homogeneous solution within a three days period (Fig. 8). However, the reaction is observed in presence of hematite (Fig. 8), this demonstrates that the U(VI)-Fe(II) redox reaction is catalyzed by oxide surfaces.

The reduction reaction kinetic was followed by DR-FTIR spectroscopy. The spectra (Fig. 9) display an important band at 900 cm^{-1} and a smaller one below, around 800 cm^{-1} . Figure 10 shows that the band intensity at 900 cm^{-1} , absorption band of U(VI), first increases but after 30 minutes, a decreasing trend is observed. The first step is assumed to correspond to an adsorption process. Since U(VI) disappears from the solution without being desorbable by

NaHCO₃, a redox reaction has occurred. The bands below 900 cm⁻¹ appear as a result of a change in oxidation state of uranium, that strongly affect the IR spectrum. Absorption bands between 700 and 900 cm⁻¹ correspond to lower oxidation states compounds (34). Wersin et al. (33) in an XPS spectroscopic study have attributed the band around 800 cm⁻¹ to a mixed U(VI)-U(IV) compound. Without further information, we can only suggest that this band at 800 cm⁻¹ corresponds to the product of the reduction.

In order to define a kinetic law for U(VI) reduction, experiments have been done in batches with conditions where [Fe(II)]_i >> [U(VI)]_i. One minute after the solution of uranyl has been added to the hematite-Fe(II) system, the concentration of uranyl in solution is no longer detectable. More than 99.96 % of the total uranium is adsorbed onto hematite within the first minute. The U(VI) transformation reaction was followed by analysing the extract solution after desorption with 0.5 M NaHCO₃. The experimental data are plotted in ln C/C₀ vs. time assuming a pseudo first-order (Fig.11 a,b,c). At such low uranyl concentrations, the adsorption process is too fast to appear on the plot. Whatever the experimental conditions, the reduction reaction is observed to occur in two steps.

Rate law

The first reduction step is fast and dependent on experimental conditions (Fig. 11).

A general kinetic law can be written:

$$\frac{d[U(VI)]_{ads}}{dt} = -k [Fe(II)]_{ads}^i [OH^-]^j [U(VI)]_{ads} \quad (3)$$

When k is an apparent kinetic constant which includes the term [≡FeOH]^l. Since all experiments were made at the same [≡FeOH]_t, we can not determine the rate order l.

The stoichiometric coefficients i and j have been calculated from the Figure 11, assuming that:

$$k_{obs} = k [Fe(II)]_{ads}^i [OH^-]^j \quad (4)$$

At our experimental conditions, [Fe(II)]_{ads} ≈ [≡FeOFe⁺].

$$\frac{d[U(VI)]_{ads}}{dt} = -k [≡FeOFe^+]_{ads}^i [OH^-]^j [U(VI)]_{ads}$$

We have represented log k_{obs} vs. log[Fe(II)]_{ads}, or vs. log[OH⁻], and from these results we can suggest:

$$\begin{aligned} \log k_{obs} &= \log k + \log[Fe(II)]_{ads} + \log[OH^-] \\ &= \log k \frac{\beta_{-1,1,1}}{\beta_{-2,1,1}} K_w + \log [≡FeOFeOH^0] = \log k' + \log [≡FeOFeOH^0] \end{aligned} \quad (5)$$

with k_{obs} = 0.02 min⁻¹

and K_w the dissociation constant of water

In contrast to this first step, the second reduction step is slow and depicts a nearly constant k_{obs} value between 0.96 10⁻³ and 1.32 10⁻³ min⁻¹, whatever the experimental conditions are. We can also expect for this second part a pseudo first-order kinetic rate law, described by the equation:

$$\frac{d[U(VI)]_{ads}}{dt} = -k'' [U(VI)]_{ads}$$

with k'' = 0.001 min⁻¹

6.4 DISCUSSION

6.4.1. Redox potential of α-Fe₂O₃ / Fe(II) system.

As illustrated in Figure 7, complexation stabilizes Fe(III) with respect to Fe(II) (the redox potential of the couple Fe(III) / Fe(II) decreases). This stabilization of the Fe(III) oxidation state is also observed with hydroxyl sites ≡FeOH. As explained by Luther (36), the OH⁻ ligands donate electron density to the Fe(III) through both σ and π system, thus

stabilizing the Fe(III). In good agreement with this explanation, the nanoparticles of hematite have also a lower redox potential, compared to the redox couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$. However, the redox couple $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe(II)}$ with nanoparticulate hematite is far less reducing than the couple $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe(II)}$, hematite microparticulate, and we can notice that the value obtained for our system, $E_h^\circ = 0.912\text{V}$ (Table 1) is much higher than the standard redox potential of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe(II)}$ given by Stumm (24), but very close to E_h° of ferrihydrite / Fe(II) system. Considering Figure 2, we could notice the presence of ferrihydrite in our suspension. We might say that the nanoparticles behave mostly like Fe(OH)_3 am particles. According to the synthesis of hematite, ferrihydrite acts as a precursor, because it is formed during the first step of procedure and is then followed by a dehydration step to give hematite particles (37). In terms of adsorption process, (Fig. 3), the nanoparticles have a distinct behavior with respect to ferrihydrite. This is in good agreement with the fact that ferrihydrite might be localized in the core of our particles. But then, if we look at the thermodynamic data obtained for redox potential, it appears that hematite is closer to a ferrihydrite surface than to hematite particles.

We must note that the data given Figure 7 are calculated on the basis of soluble or precipitated species, neglecting the adsorption process. Although, at pH 7, Fe(II) is nearly completely adsorbed. So, if we consider the redox couple in terms of surface species, the couple hematite nanoparticles- $\text{Fe(II)}_{\text{ads}}$ might be more reducing than $(\equiv\text{FeO})_2\text{Fe}^{\text{III}+} / (\equiv\text{FeO})_2\text{Fe}^{\text{II}}$.

6.4.2. Reducing character of Fe(II) adsorbed onto hematite and reduction of U(VI) in aqueous hematite / Fe(II) suspension.

Figure 8 shows the reactivity of a system containing U(VI) at pH 7.5 in aqueous solutions of Fe(II), with or without hematite particles. A sharp decrease in U(VI) concentration appears in the presence of particles. In Fe(II) rich suspensions of hematite, the adsorption of Fe(II) to the surface creates reactive sites for the reduction of uranyl. Similar results were obtained for the reduction of nitrites by Fe(II) adsorbed onto lepidocrocite (11), and reduction of pertechnetate and nitrophenols by Fe(II) adsorbed onto magnetite (12,13). These studies are however difficult to interpret quantitatively as they were performed with a large excess of Fe(II) with respect to surface sites. The results in general indicate that the Fe(II) is a better reducing agent when bound to Fe(III) surfaces, either as part of the structure or as inner-sphere surface complex.

The FTIR study was performed at very high concentration of uranyl, i.e., 80% of surface coverage, and thus, the reduction reaction was limited with respect to $[\text{Fe(II)}]_i = [\text{U(VI)}]_i$. The FTIR spectroscopy results (i) demonstrate that the reduction of U(VI) does indeed occur and (ii) allow to distinguish three reaction steps: a very fast sorption, followed by two reduction steps. Figure 10 shows, by measuring the relative intensity of U(VI) absorption band at 902 cm^{-1} , that after a very fast adsorption step, U(VI) disappeared from the surface as it is transformed to U(IV). Figure 9 shows the formation of the reduction product U(IV), characterized by an absorption band at 800 cm^{-1} .

6.4.3. Reduction rate law

We can consider the very fast (within the first minute) uranyl ion adsorption to be at equilibrium, and to result from the formation of a bidentate surface complex (2).



We followed the disappearance of the desorbable U(VI) adsorbed species, i.e. the decay of $(\equiv\text{FeO})_2\text{UO}_2^0$, as sorbed U(VI) is reduced by surface Fe(II).

The stoichiometry of the reduction reaction was evaluated by varying the different parameters involved in the reaction with respect to the surface site concentration, which was maintained constant for all experiments. We have always used an excess of $[\text{Fe(II)}]_i$ compared to $[\text{U(VI)}]_i$, to ensure that Fe(II) would not become a limiting factor. During the first hour the reaction kinetics shows no significant variation with $[\text{U(VI)}]_i$ (Fig. 11c). This reaction follows a pseudo-first-order kinetic rate law, as it has been applied to a variety of reactions occurring in the environment (38).

$$\text{rate} = - \frac{d[\text{U(VI)}]_{\text{ads}}}{dt} = -k_{\text{obs}} [\text{U(VI)}]_{\text{ads}}$$

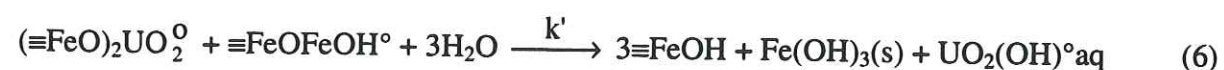
and thus
$$\ln \frac{[\text{U(VI)}]_{\text{ads}}}{[\text{U(VI)}]_{0\text{ads}}} = -k_{\text{obs}} dt$$

where $[U(VI)]_{ads}$ and $[U(VI)]_{0ads}$ are respectively the concentrations of uranyl at time t and time $t=0$, and k_{obs} is the observed pseudo-first-order rate constant which integrate various environmental factors, such as pH and $[Fe(II)]$ (38). We obtained $k_{obs} = k' [\equiv FeOFeOH^\circ]$, which seems to indicate that $\equiv FeOFeOH^\circ$ is the reducing species. Similarly, the homogeneous oxygenation kinetic for Fe(II) has been shown to follow the equation:

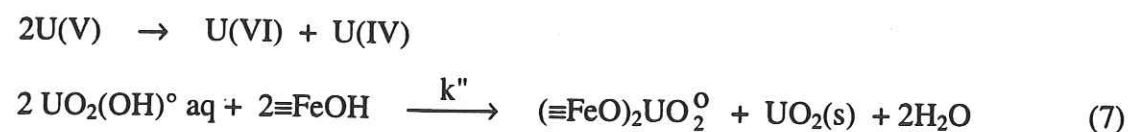
$$\frac{d[Fe(II)]}{dt} = k (P_{O_2}, [OH^-]) [Fe(II)], \text{ where}$$

$$k (P_{O_2}, [OH^-]) = k_1 P_{O_2} [OH^-]^2$$

The kinetic rate law is compatible with the formation of an intermediate U(V) species:



The U(V) species formed previously is not a stable form of uranium and it easily disproportionates, following the reaction (39).



This reaction could explain the slow kinetic step observed in Figure 11, beyond the first hour. According to Figure 11, this second slow step in which U(VI) is regenerated is not dependent on experimental conditions. Since no band are observed in FTIR for the species U(V) adsorbed to hematite, we assume that this intermediate is an aqueous species.

Figure 12 displays spectra of pure hematite (Fig. 12a) and of hematite particles coated by Fe(II) oxygenated, (Fig. 12b). A significant difference can be observed, specially in the region 1200-850 cm^{-1} . Comparing Figure 12b with Figure 12c, (ferrihydrite coated by Fe(II)), one finds similar features in this region, to those observed Figure 9f, i.e., after 4 days of U(VI) reduction and Fe(II) oxidation. FTIR spectra do not reveal any well-defined crystal structure, but exhibit the characteristics of some kind of OH containing phase, based on the

bands between 1200-1000 cm^{-1} . For the reduction product, we can expect uraninite precipitate at the surface of hematite, according to Wersin et al. (23). In their study, they have described the formation of a mixed U(VI)-U(IV) phase at the surface of pyrite, with a band located between 750 and 800 cm^{-1} , during the reduction of U(VI) by structural Fe(II).

6.5 CONCLUSION

The results of this study clearly demonstrate that, at pH values above 5.5, Fe(II) adsorbed to iron(III) (hydr)oxide mineral surfaces, is a very powerful reductant for uranyl UO_2^{2+} . The reduction by Fe(II) in solution, although thermodynamically feasible, is in $Fe(OH)_2(s)$, which is, as a tridimensional species, less accessible than Fe(II) adsorbed kinetically hindered. In solution, at pH above 7, Fe(II) is likely to precipitate as $FeCO_3(s)$ or, in absence of CO_2 , as $Fe(OH)_2(s)$. Both solids are tridimensional phases, part of which being excluded from the reduction capacity of the system.

This work gives important hints on the reduction mechanism. Still, additional spectroscopic information would be required in order to fully characterize the reaction products. We can here suggest a reduction process in two steps. After a fast adsorption, uranyl is firstly transformed, in a one electron transfer process, into an intermediate U(V) species. This step follows a pseudo-first-order rate law. Then U(V) disproportionates to form U(VI) and U(IV). From DR-FTIR measurements, we might assume the surface precipitation of uraninite UO_2 , as reaction product. The kinetic law for the second reduction step, i.e., for the disproportionation step is far less understood, and more information on U(V) species is needed to describe this slow reaction.

If previous works have assumed that uranium cycle is linked to sulfure cycle, the present study shows that the geochemical cycle of uranium is strongly linked to the iron cycle. The coupled Fe(II) surface oxidation and U(VI) reduction lead to the precipitation of solid iron hydroxide and uraninite, $Fe(OH)_3(s)$ and $UO_2(s)$. This mechanism might have lead to the formation of U mineral are bodies at redox interfaces, and might be used in geochemical barriers to limit U contamination.

References

- (1) Hsi, C.D.; Langmuir, D. Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: application of the surface complexation site-binding model. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **1985**, 49, 1931-1941
- (2) Waite, T.D.; Davis, J.A.; Payne, T.E.; Waychunas, G.A.; XU, N. Uranium(VI) adsorption to ferrihydrite: Application of a surface complexation model. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **1994**, 58, 5465- 5478.
- (3) Ho, C.H.; Doern, D.C. The adsorption of uranyl species on a hematite soil. *Can. J. Chem.* **1985**, 63, 1100-1104.
- (4) Ho, C.J.; Miller, N.H. Adsorption of uranyl species from bicarbonate solution onto hematite particles. *Jour. Coll. Interf. Sci.* **1986**, 110, 165-171.
- (5) Sagert, N.H.; Ho, C.H.; Miller, N.H. The adsorption of uranium(VI) onto a magnetite soil. *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, 130, 283-287
- (6) Tamura, H.; Kawamura, S.; Nagayama, M. Acceleration of the oxidation of Fe^{2+} ions by Fe(III)-oxyhydroxides. *Corros. Sci.* **1980**, 20, 963-971.
- (7) Wehrli, B.; Stumm, W. Vanadyl in natural waters: Adsorption and hydrolysis promote oxygenation. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **1989**, 53, 69-77.
- (8) Davies, S.H.R.; Morgan, J.J. Manganese(II) oxidation kinetics on metal oxide surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, 129, 63-77.
- (9) Liang, L., Mc Nabb, J.A., Paulk, J.M., Gu, B., and Mc Carthy, J.F. Kinetics of Fe(II) oxygenation at low partial pressure of oxygen in the presence of natural organics matter. *Environ. Sci. Tech.* **1993**, 27, 1864-1870.
- (10) Tamura, H.; Goto, K.; Yotsuyanagi, T.; Nagayama, M. Effect of anions on the oxygenation of ferrous ion in neutral solutions. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, 38, 113-117.
- (11) Sørensen, J.; Thorling, L. Stimulation by lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) of Fe(II)-dependent nitrite reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1991**, 55, 1289-1294.
- (12) Cui, D., and Eriksen, T.E. Reduction of pertechnetate by ferrous iron in solution: Influence of sorbed and precipitated Fe(II). *Environ. Sci. Tech.* **1996**, 30, 2259-2262.
- (13) Klausen, J.W.; Trober, S.P.; Haderlein, S.B.; Schwarzenbach, R.P. Reduction of substituted nitrobenzenes by Fe(II) in aqueous mineral suspensions. *Environ. Sci. Tech.* **1995**, 29, 2396-2404.
- (14) Rich, R.A.; Holland, H.D.; Peterson, U. Developments in economic geology 6, American Elsevier Publishing Co., New York, **1977**.
- (15) Sorum, C.H. The preparation of chloride free colloidal ferric oxide from ferric chloride. *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, 50, 1263-1267.
- (16) Liger, E.; Charlet, L.; Spadini, L., and Lövgren, L. to be submitted in Journal of Colloid and Interface Science.
- (17) Spadini, L.; Schindler, P.W.; Charlet, L.; Trusch, B.; Manceau, A. to be submitted in Journal of Colloid and Interface Science.
- (18) Gran, G. Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. *Analyst* **1952**, 77, 661-671.
- (19) Garrels, R.M., and Christ, C.L. Solutions, Minerals and Equilibria, Freeman Cooper and Company (San Francisco) 1965, p135
- (20) Jeffrey, G.H.; Bassett, J.; Mendham, J.; Denney, R.C. Vogel's Textbook of quantitative chemical analysis. **1989**, Wiley and Sons.
- (21) Hachiya, K.; Sasaki, M.; Sarute, Y.; Mikami, N.; Yasanuga, T. Static and kinetic studies of adsorption-desorption of metal ions in the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ surface. 1. Static study of adsorption-desorption. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 23-27.
- (22) Hayes, K.F.; Leckie, J.O. Mechanism of lead ion adsorption at the goethite-water interface. In *geochemical processes at mineral surfaces* (ed J.A. Davis and K.F. Hayes), pp. 114-141; ACS symposium series 323. Am. Chem. Soc. **1986**.
- (23) Robbins, J.C. Field Technique for the measurement of uranium in natural waters. *Can. Inst. Min. Mat. Bull.* **1978**, 5, 61, 2-8.
- (24) Stumm, W.; Sulzberger, B. The cycling of iron in natural environments: Considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1992**, 56, 3233-3257.
- (25) Baes, C.F.; Mesmer, R.E. *The hydrolysis of cations*. **1976**. Wiley and sons
- (26) Sylva, R.N.; Davidson, M.R. The hydrolysis of metal ions. Part 2. Dioxouranium VI. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 8, 465-471.
- (27) Grenthe, I.; Fuger, J.; Konings, R.J.M.; Lemire, R.J.; Muller, A.B.; Nguyen-Trung, C.; Wanner, H. Chemical thermodynamics. Vol. 1 Chemical thermodynamics of uranium. OECD-NEA Elsevier **1992**
- (28) Langmuir, D. Uranium solution-mineral equilibria at low temperature with applications to sedimentary ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1978**, 45, 547-569.
- (29) Grenthe, I.; Ferri, D.; Salvatore, F.; Riccio, G. Studies on metal carbonate equilibria 10. A solubility study of the complex formation in the uranium(VI)- H_2O - $\text{CO}_2(\text{g})$ system at 25°C . *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2439.

- (30) Tripathi, V.S., 1983, Uranium transport modelling: Geochemical data and substances models. PhD. Dissertation Stanford University, Stanford C.A.
- (31) Musikas, C. Formation d'uranates solubles par hydrolyse des ions uranyle(VI). *Radiochem. Radioanal. Letters* **1972**, 11, 5, 307-316.
- (32) Milton, G.M.; Brown, R.M. Adsorption of uranium from groundwater by common fracture secondary minerals. *Can. J. Earth Sci.* **1987**, 24, 1321
- (33) Wersin, P.; Hochella, Jr M.F.; Persson, P.; Redden, R.; Leckie, J.O.; Harris, D. Interaction between aqueous uranium (VI) and sulfide minerals: Spectroscopic evidence for sorption and reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1994**, 58, 2829-2843.
- (34) Siegel, S.; Hoekstra, H.R. An examination of the symmetry of alpha uranium trioxide. *Inorg. Nucl. Chem. Letters*. **1971**, 7, 497-504.
- (35) Hoekstra, H.R. Vibrational spectra. In: *Gmelin's Handbook of inorganic chemistry*. Uranium. Suppl. **1982** Vol. A5. Spectra., Chapt.5, pp. 211-240. Verlag Chemie.
- (36) Luther, III G.W. 1990, The frontier-molecular-orbital theory approach in geochemical processes. In *Aquatic Chemical Kinetics*, Stumm W. (Ed.), Chap. 6, Wiley-Interscience, New York, pp 173-1990.
- (37) Johnson, J.H.; Lewis, D.G. A detailed study of the transformation of ferrihydrite to hematite in an aqueous medium at 92°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1983**, 47, 1823-1831.
- (38) Sposito, G., "Chemical equilibria and kinetics in soils", Oxford university press, New York, 1994.
- (39) Cotton, F.A., and Wilkinson, G., in "Advanced inorganic chemistry" Chap.24, , Wiley interscience, New York, Wiley and sons, pp1005-1046, 1980

Figure captions

Figure 1. Potentiometric titration of the Fe(II) - α -Fe₂O₃ - H₂O system at different Fe(II) total concentrations: (a) redox potential measurements ((○) 0.0292 mM, (◇) 0.0584 mM, (□) 0.16mM, (Δ) 0.292 mM, (×) 0.467 mM, and (◆) 0.876 mM). Eh-pH predominance diagram calculated from constants given in Table 2, with [Fe²⁺] = 1.6 10⁻⁴ M dashed line, (b) Eh vs.[Fe(II)]_t diagram.

Figure 2. Powder X-Ray diffraction pattern collected for hematite particles with Cu K α radiation.

Figure 3. Experimental data and model calculations of Fe(II) adsorption on hematite (full line) and on ferrihydrite (dashed line) as a function of pH (with hematite 0.53 g.l⁻¹ ferrihydrite 0.21 g/l, [Fe(II)]_t = 1.6.10⁻⁴ M and in 0.1 NaNO₃).

Figure 4. Distribution diagrams in the U(VI)-H₂O system, calculated from the constants given in Table 2, (a) for [U(VI)]_t = 5.10⁻⁴ M and (b) for [U(VI)]_t = 5.10⁻⁷ M.

Figure 5. Adsorption of uranyl vs. pH for [U(VI)]_t = 5.10⁻⁷ M onto hematite 0.53 g.l⁻¹, in 0.1 NaNO₃ at 298.3 K. Symbols correspond to experimental data and full line is the model curve.

Figure 6. Diffuse reflectance FTIR spectra of uranyl U(VI) adsorbed on hematite at (a) pH 5.5, (b) pH 6, and (c) pH 7.9 ([U(VI)]_t = 1.92 10⁻⁴ M, and 0.53 g.l⁻¹ hematite, in 0.1 M NaNO₃).

Figure 7. Representative redox couples at pH = 7 with [Fe(II)]_t = 1.6 10⁻⁴ M and [ox] = 5 10⁻⁷ M. (a) Pourbaix M., Ed., Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C, Gauthier-Villars, Paris, 1963. (b) this work, assuming no adsorption, (c) Stumm, W; and Sulzberger, Ref. (24), and (d) Tamura and al. Ref. (6).

Figure 8. First order plot demonstrating the catalysis of Fe(II) / U(VI) redox reaction by hematite oxide surfaces: the presence of solid phase increases the reaction rate ($[\text{Fe(II)}]_i = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{U(VI)}]_i = 5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, 0.53 g.l^{-1} hematite, at pH 7.5 and in 0.1 M NaNO_3).

Figure 9. Diffuse reflectance FTIR spectra of the system Fe^{2+} - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - UO_2^{2+} , recorded after (a) 10 min, (b) 30 min, (c) 2 h, and (d) 24h, (e) 48 h, and (f) 144 h ($[\text{Fe(II)}]_i = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{U(VI)}]_i = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, 0.53 g.l^{-1} hematite, at pH 7.5, and in 0.1 M NaNO_3).

Figure 10. Relative quantity of U(VI) adsorbed onto hematite particles vs. time ($[\text{Fe(II)}]_i = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{U(VI)}]_i = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, 0.53 g.l^{-1} hematite, at pH 7.5, and in 0.1 M NaNO_3).

Figure 11. Natural logarithm of the relative concentration (C/C_0) for uranyl versus time for (a) different Fe(II) total initial concentration, at pH 7.5 and initial $[\text{U(VI)}]_i = 5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, (b) different pH, with $[\text{Fe(II)}]_i = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ and $[\text{U(VI)}]_i = 5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, and (c) different total uranium concentration, at pH 7.5 and $[\text{Fe(II)}]_i = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Figure 12. Diffuse reflectance FTIR spectra of (a) hematite at pH 4, (b) hematite-Fe(II)- O_2 at pH 7.5, and (c) ferrihydrite- Fe(II) at pH 7.5(with hematite 0.53 g.l^{-1} , ferrihydrite 0.21 g.l^{-1} , and in 0.1 NaNO_3).

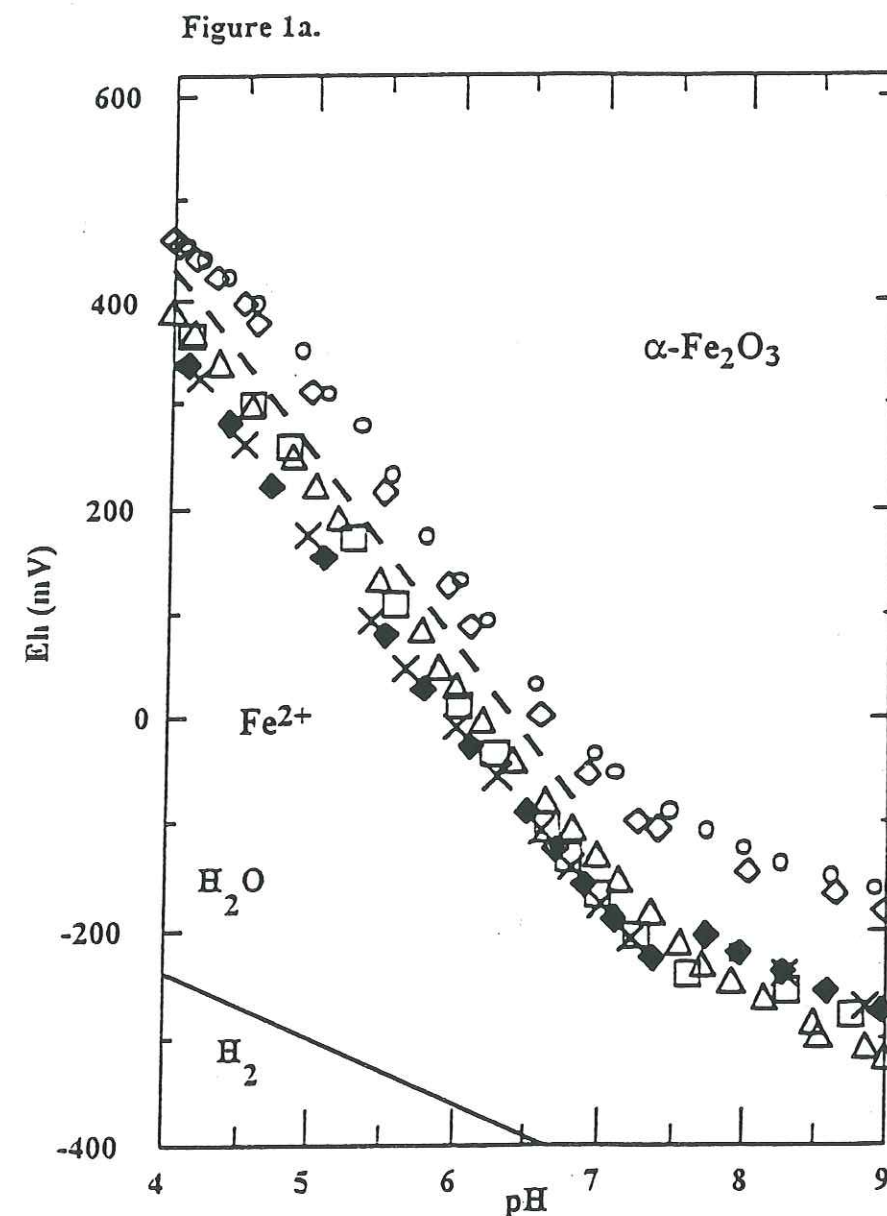


Figure 1b.

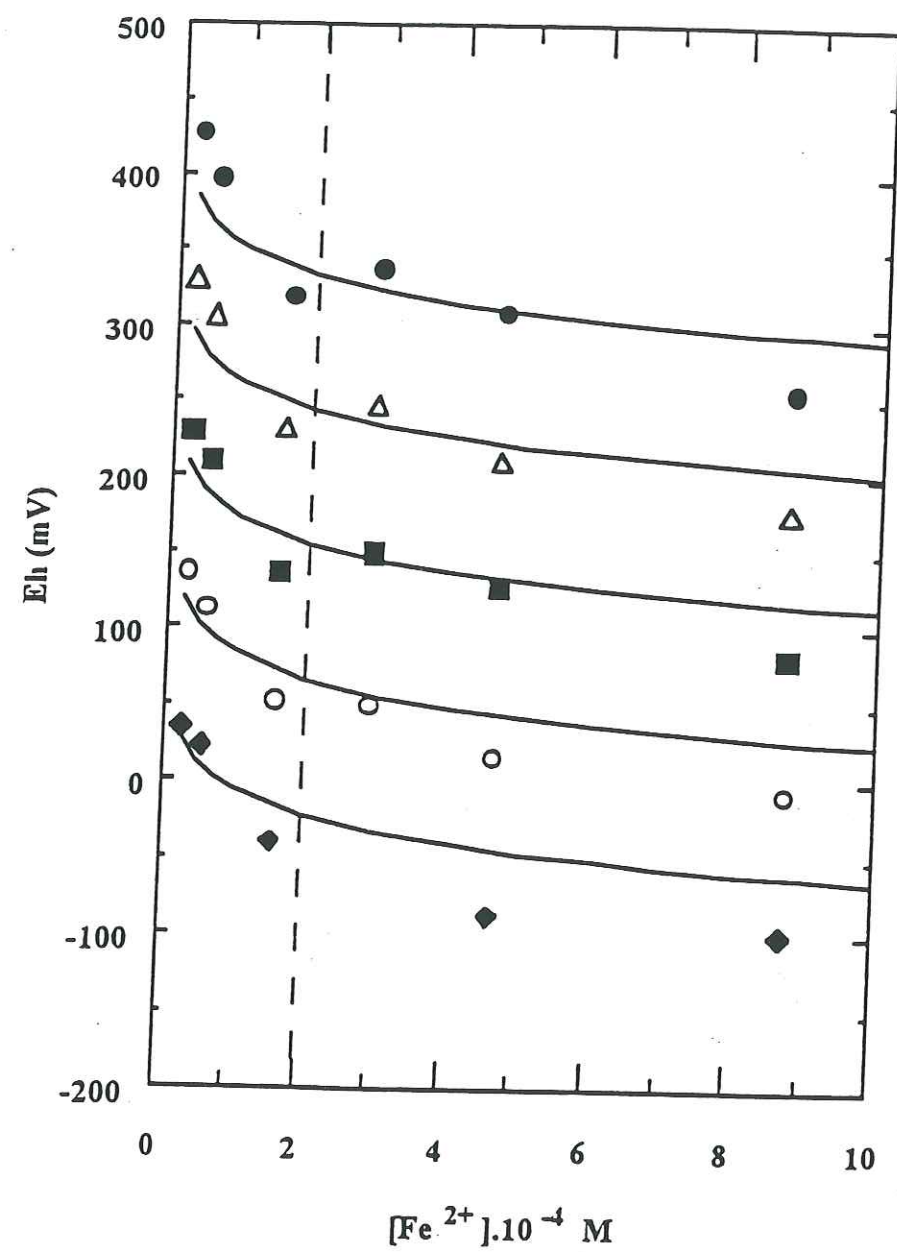
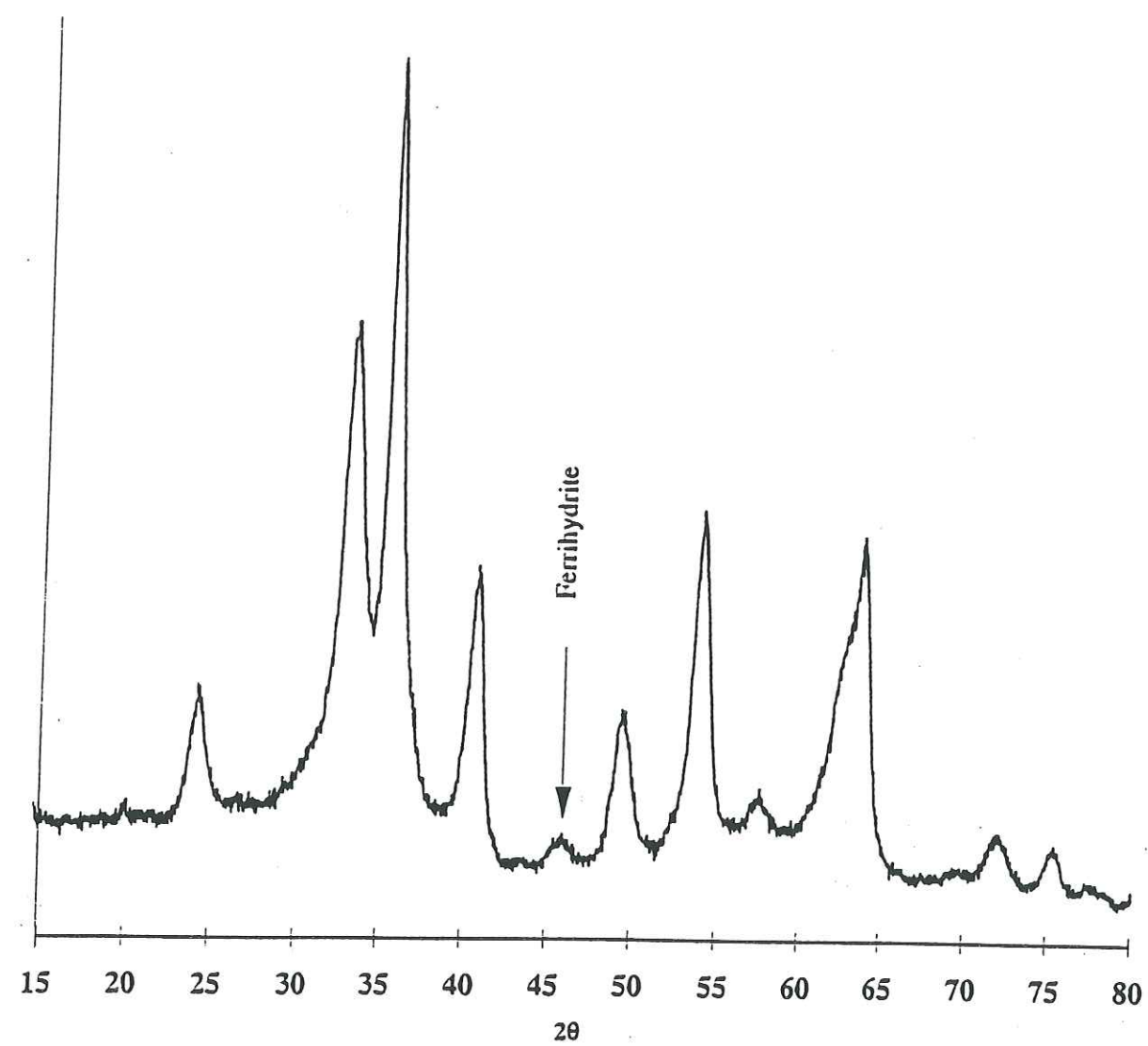
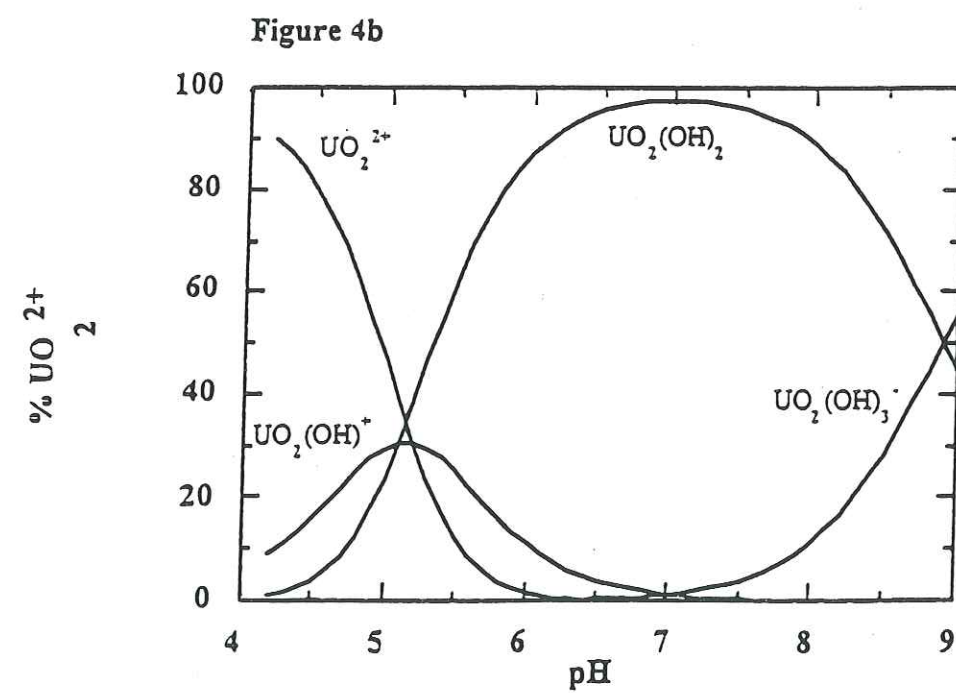
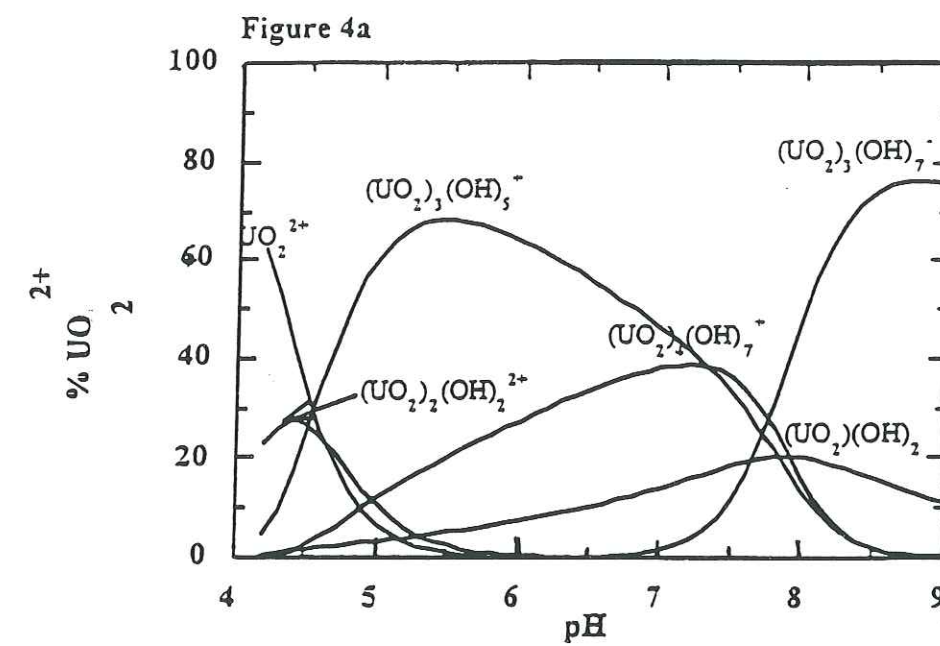
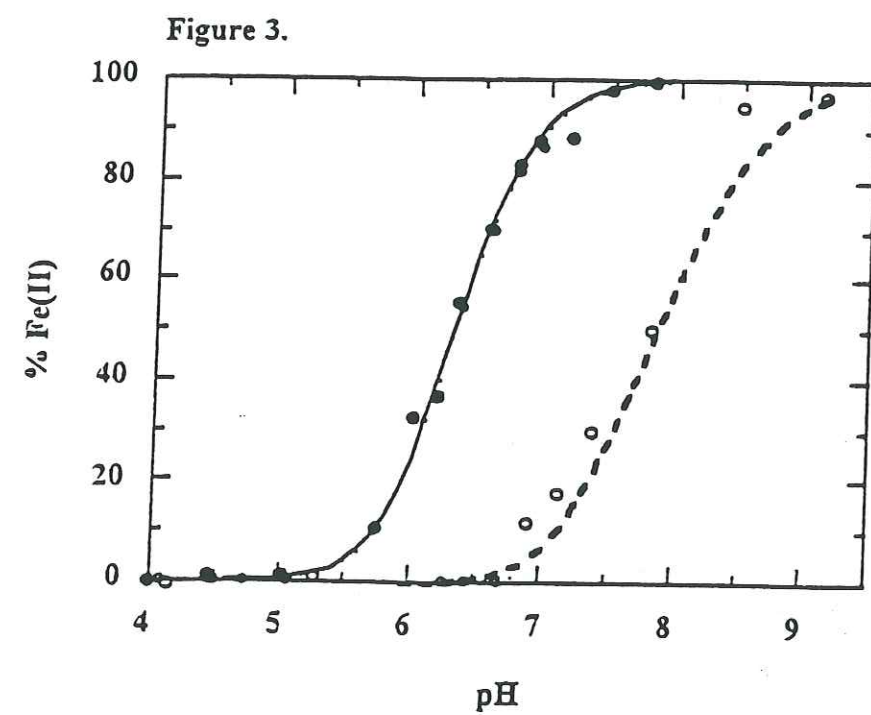


Figure 2.





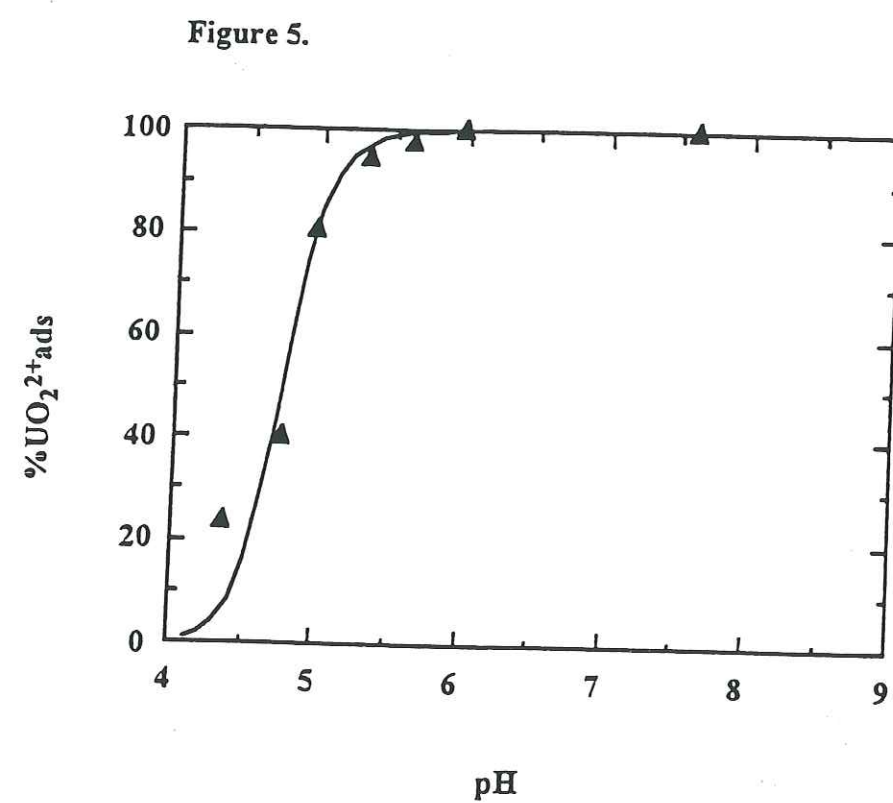


Figure 6.

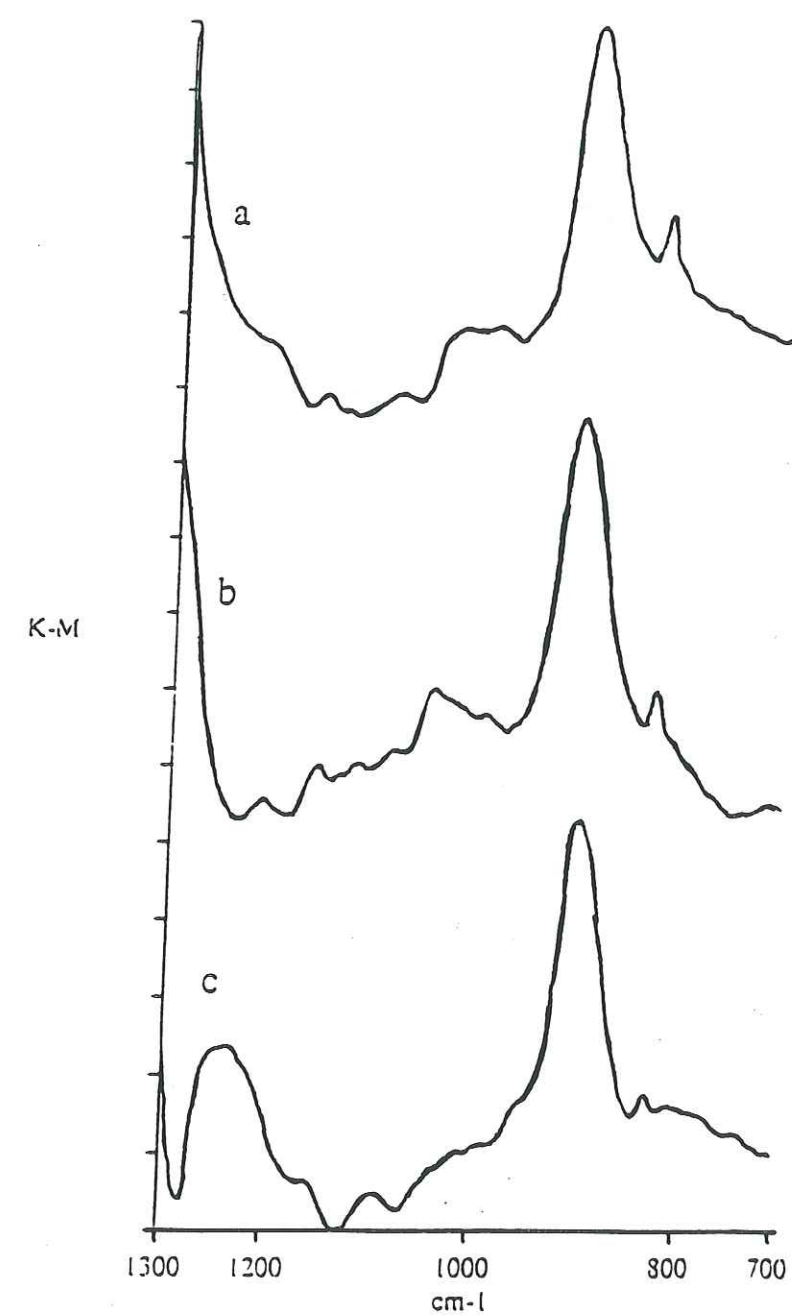


Figure 7.

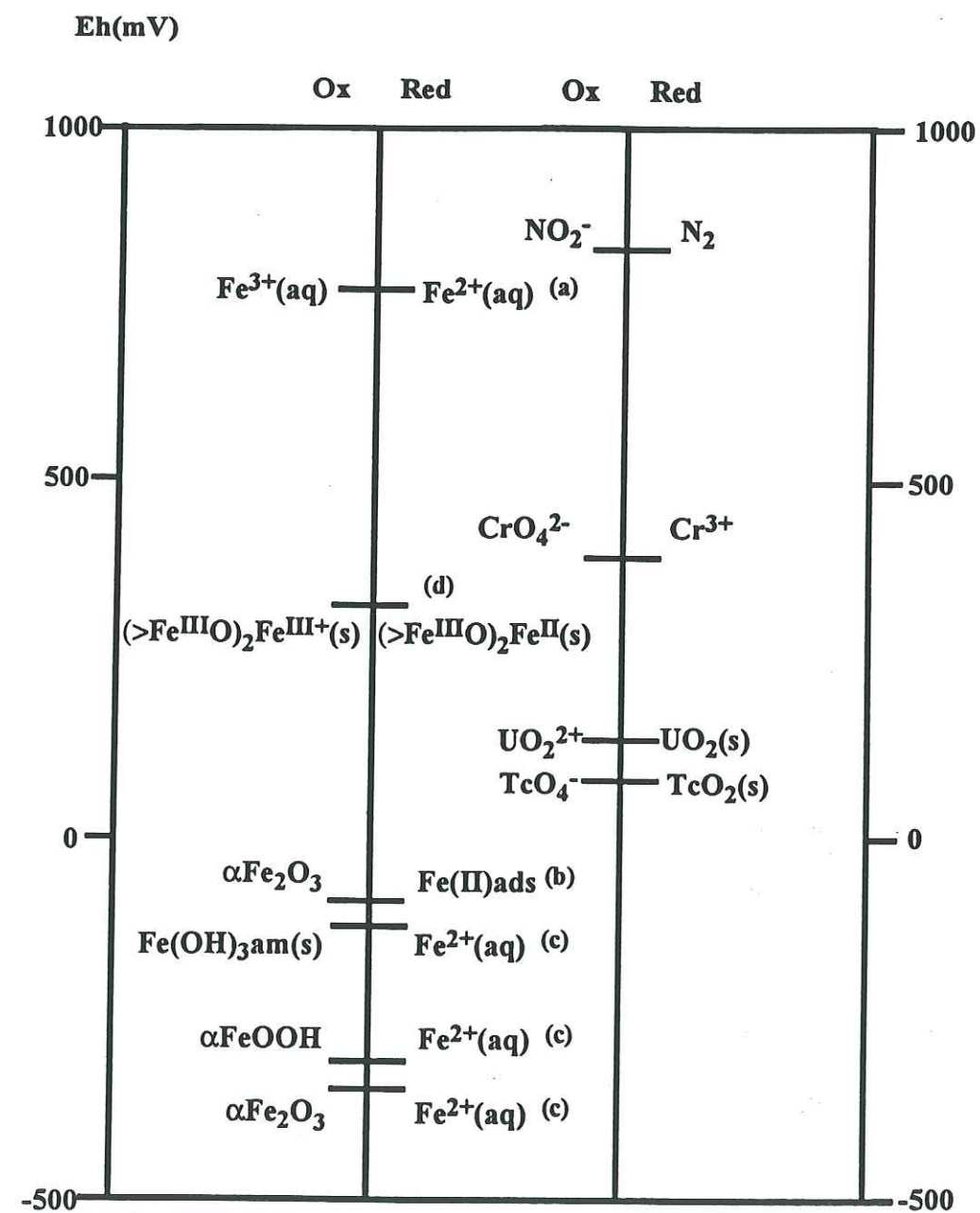


Figure 8.

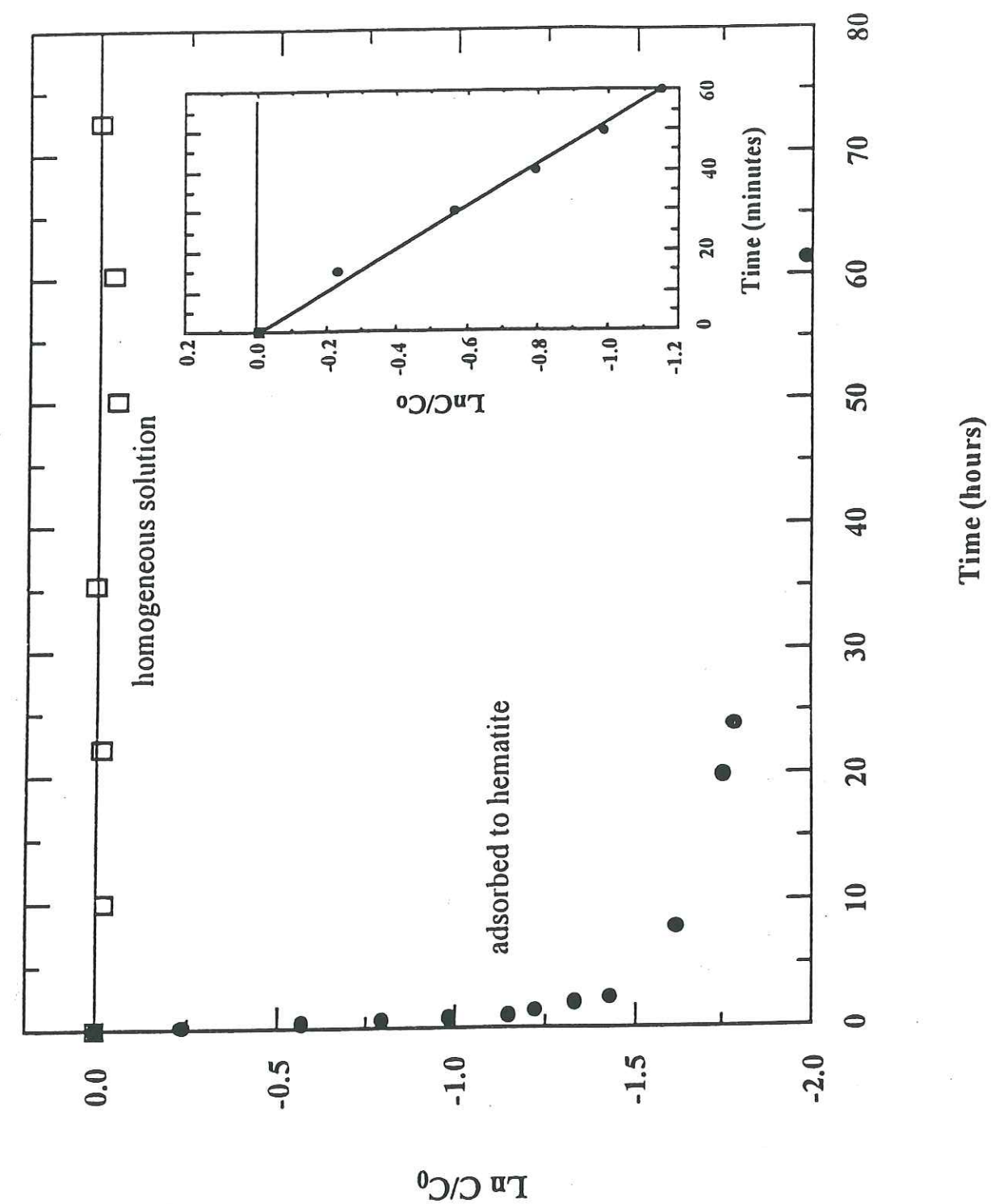


Figure 9.

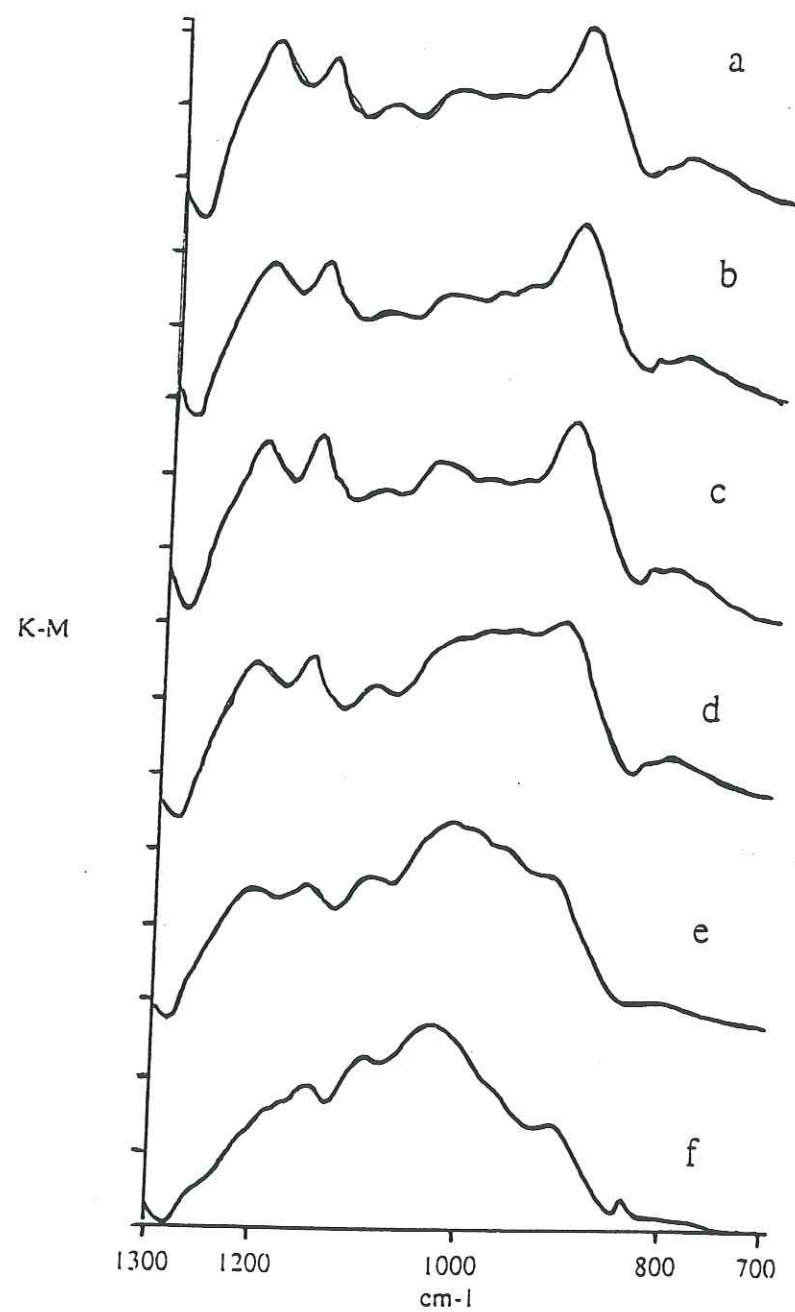


Figure 10.

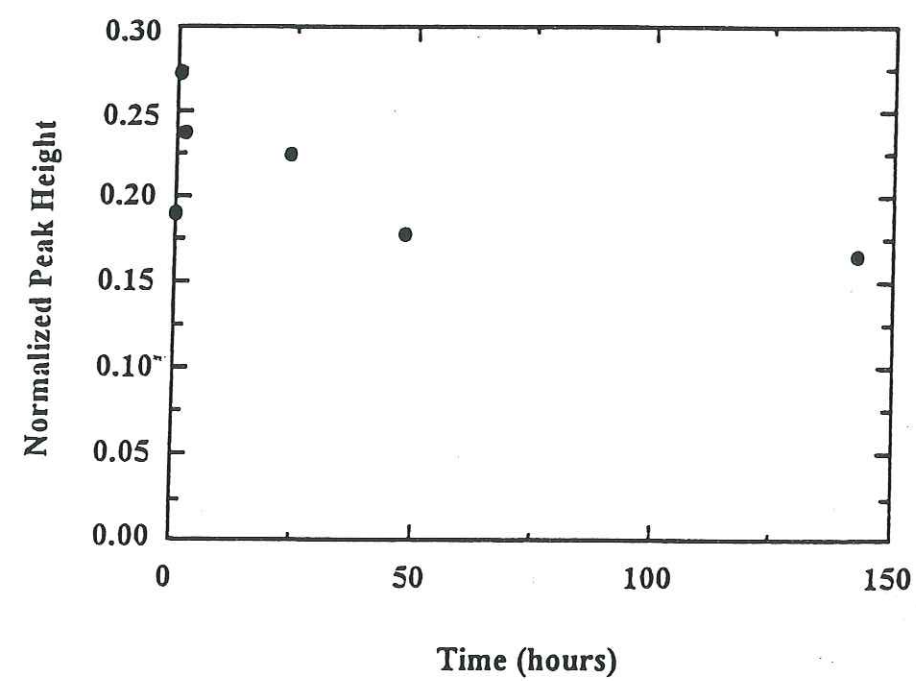


Figure 11a.

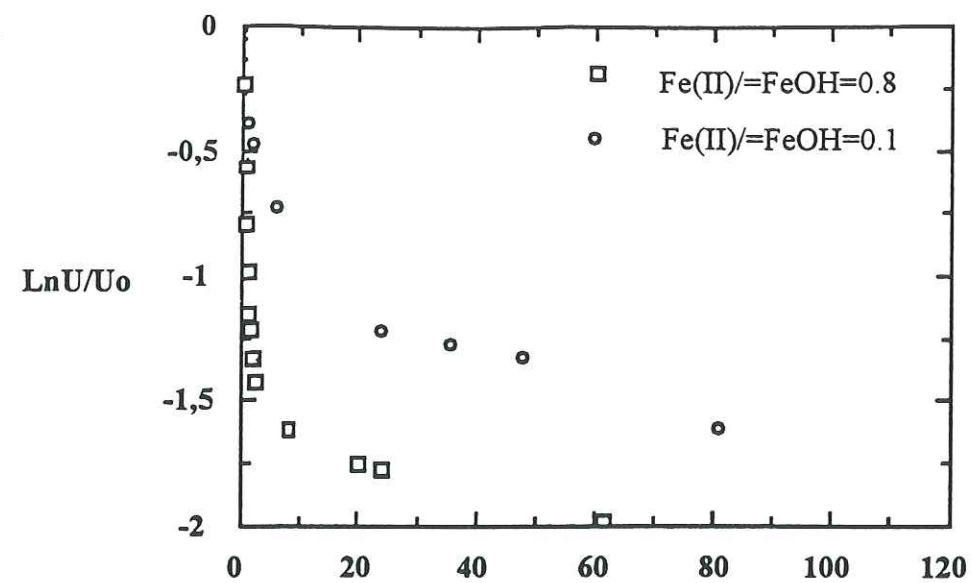


Figure 11b.

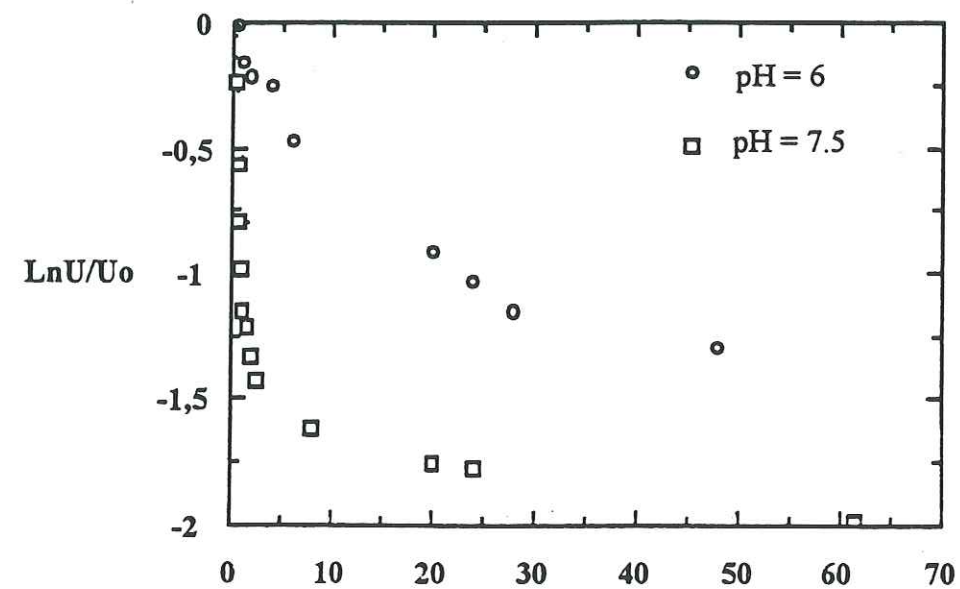


Figure 11c.

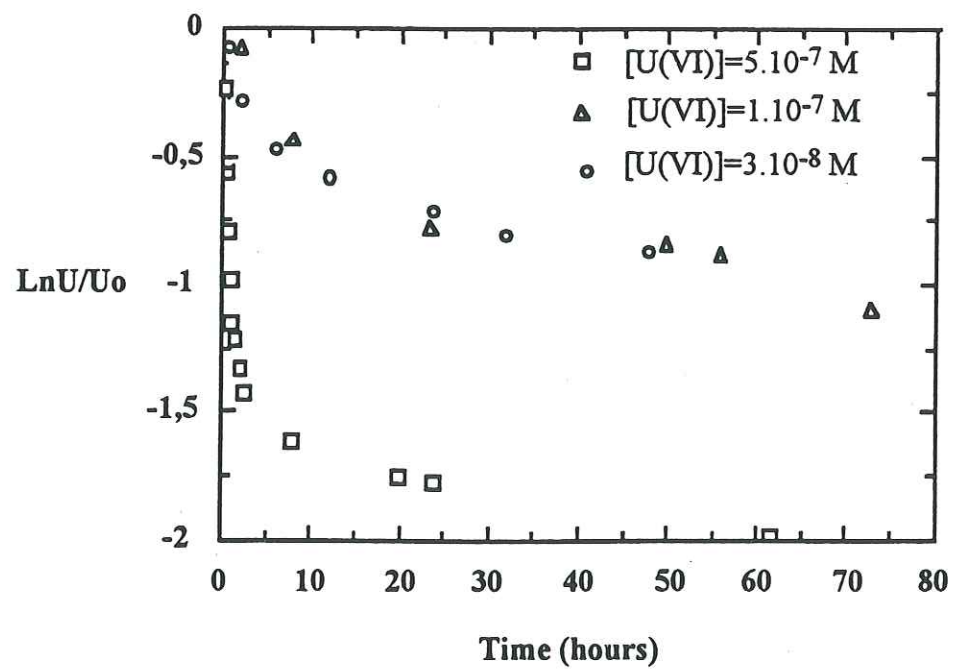


Figure 12.

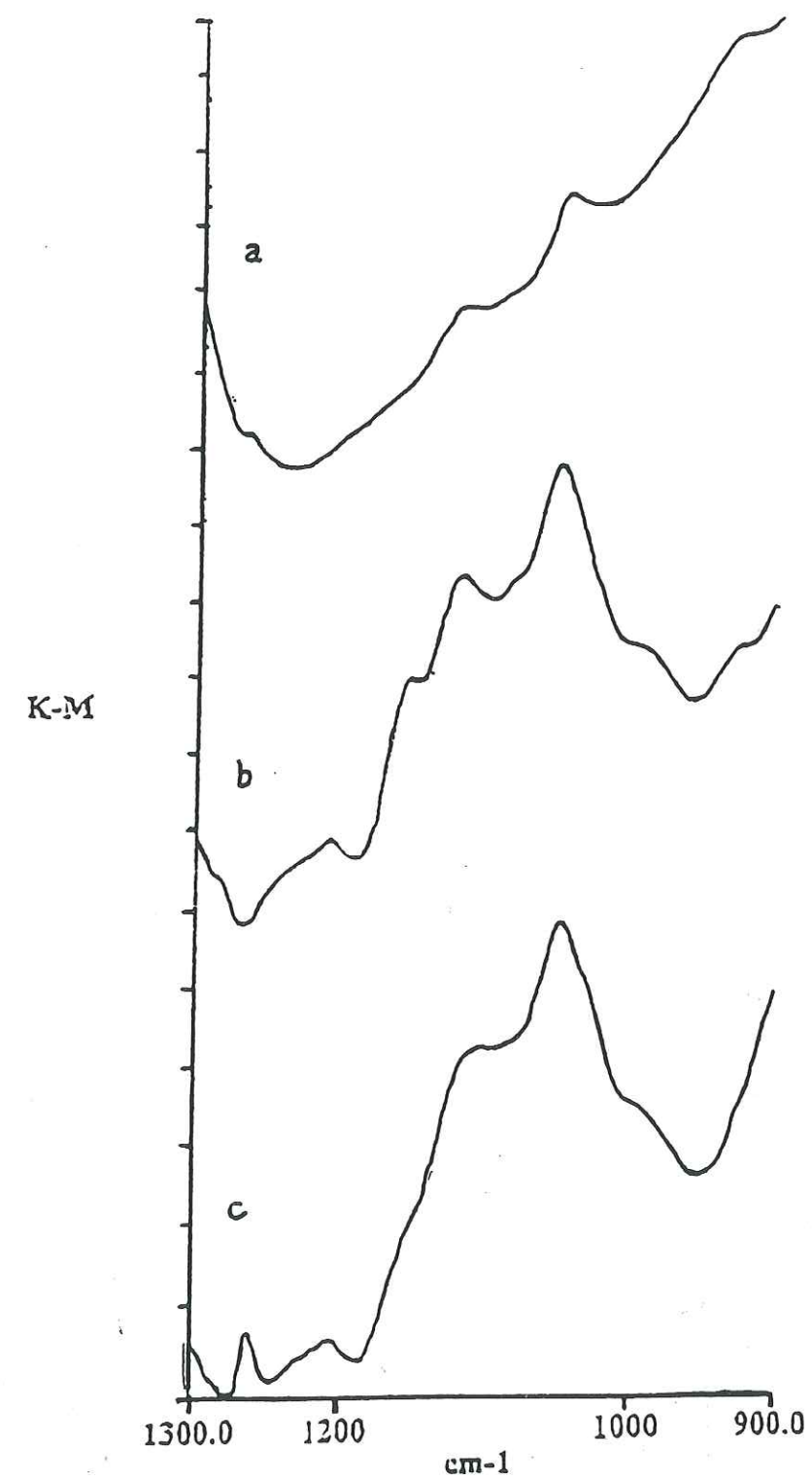


Table 1. Standard redox potential of Fe(III)(hydr)oxide / Fe(II) couple for different Fe(III)(hydr)oxide systems

System	Eh° (V)	ΔG°f (kJ/mol)	logKso	Ref.
α-Fe ₂ O ₃ / Fe(II)	0.912	-693.26	-39.6	This work
Fe(OH) ₃ am / Fe(II)	0.880	-705.48	-40.2	(24)
α-FeOOH / Fe(II)	0.687	-486.93	-43.4	(24)
α-Fe ₂ O ₃ / Fe(II)	0.659	-742.09	-43.9	(24)

Table 2. Intrinsic constants for the three components systems ≡FeOH-H⁺-Fe²⁺ (0.1M NaNO₃, 298.3K).

Surface	Equilibrium	logβ _{p,q,r} ^{int}	Ref.
Hematite α-Fe ₂ O ₃	≡FeOH + H ⁺ = ≡FeOH ₂ ⁺	8.08	(16)
	≡FeOH = ≡FeO ⁻ + H ⁺	-8.82	(16)
	≡FeOH + Fe ²⁺ = ≡FeOFe ⁺ + H ⁺	-1.15	(16)
	≡FeOH + Fe ²⁺ + H ₂ O = ≡FeOFeOH + 2H ⁺	-10.05	(16)
Ferrihydrite	≡FeOH + H ⁺ = ≡FeOH ₂ ⁺	7.62	(17)
	≡FeOH = ≡FeO ⁻ + H ⁺	-8.97	(17)
	≡FeOH + Fe ²⁺ = ≡FeOFe ⁺ + H ⁺	-3.78	This work
	≡FeOH + Fe ²⁺ + H ₂ O = ≡FeOFeOH + 2H ⁺	-12.51	This work

Table 3. Equilibrium constants for the UO₂²⁺ - H₂O system obtained from OECD data for [U(VI)]_t = 5.10⁻⁷ M (27).

Equilibrium	Log K
UO ₂ ²⁺ + H ₂ O = UO ₂ OH ⁺ + H ⁺	-5.2
UO ₂ ²⁺ + 2H ₂ O = UO ₂ (OH) ₂ aq + 2H ⁺	-10.3
UO ₂ ²⁺ + 3H ₂ O = UO ₂ (OH) ₃ ⁻ + 3H ⁺	-19.2
UO ₂ ²⁺ + 4H ₂ O = UO ₂ (OH) ₄ ²⁻ + 4H ⁺	-33
2UO ₂ ²⁺ + H ₂ O = (UO ₂) ₂ OH ³⁺ + H ⁺	-2.7
2UO ₂ ²⁺ + 2H ₂ O = (UO ₂) ₂ (OH) ₂ ²⁺ + 2H ⁺	-5.62
3UO ₂ ²⁺ + 4H ₂ O = (UO ₂) ₃ (OH) ₄ ²⁺ + 4H ⁺	-11.9
3UO ₂ ²⁺ + 5H ₂ O = (UO ₂) ₃ (OH) ₅ ⁺ + 5H ⁺	-15.55
3UO ₂ ²⁺ + 7H ₂ O = (UO ₂) ₃ (OH) ₇ ⁻ + 7H ⁺	-31
4UO ₂ ²⁺ + 7H ₂ O = (UO ₂) ₄ (OH) ₇ ⁺ + 7H ⁺	-21.9

Table 4. Intrinsic stability constants of U(VI) complexes at the hematite-solution interface (0.1M NaNO₃, 298.3K).

Equilibrium	logβ _{p,q,r} ^{int}
2 ≡FeOH + UO ₂ ²⁺ = (≡FeO) ₂ UO ₂ ⁰ + 2H ⁺	-0.35

Chapitre 7

Reduction by Fe(II) in mineral suspensions:

II. Model of the Eh-pH curves

E. Silvester⁽¹⁾, L. Charlet⁽²⁾, E. Liger⁽²⁾

⁽¹⁾CSIRO, Division of Minerals, Clayton, Australia

⁽²⁾LGIT-Geochemistry Group, University of Grenoble, Grenoble, France

Table 5. FTIR uranyl stretching frequency data for some standards

Sample	Exp. conditions	ν_3 (cm ⁻¹)	Ref.
U(VI) on hematite	[U] _t = 0.5mM	925	(33)
U(VI) on hematite	[U] _t = 0.1mM	919	(33)
U(VI) on hematite		910	(4)
UO ₂ ²⁺ aq	H ₂ O (ClO ₄ ⁻)	958-974	(34)
U ₃ O ₈ (s)	solid	750	(35)

Table 6. k_{obs} calculated for various experimental conditions

[Fe(II)] _t (mol.l ⁻¹)	pH	[≡FeOFeOH ^o] (mol.l ⁻¹)	k_{obs} (h ⁻¹)
1.6 10 ⁻⁴	7.5	9.26 10 ⁻⁵	0.533
2 10 ⁻⁵	7.5	1.6 10 ⁻⁵	0.092
2 10 ⁻⁶	7.5	1.6 10 ⁻⁶	0.009
1.6 10 ⁻⁴	6	1.08 10 ⁻⁴	0.0197

Chapitre 7

Reduction by Fe(II) in mineral suspensions:

II. Model of the Eh-pH curves

E. Silvester⁽¹⁾, L. Charlet⁽²⁾, E. Liger⁽²⁾

⁽¹⁾**CSIRO, Division of Minerals, Clayton, Australia**

⁽²⁾**LGIT-Geochemistry Group, University of Grenoble, Grenoble, France**

7.1 INTRODUCTION

For some decades, Pourbaix diagrams (1) have been considered as diagrams reference to study redox equilibria and interpret redox reactions in aqueous solutions. However, for 10 to 20 years, surface chemistry has been widely studied, and has described the redox transformations as reactions with surface solid species and not bulk species (2,3).

The aim of the present work is to propose an Eh-pH diagram, considering the iron(II) surface complexes, for hematite solid phase. This work leads to a new set of redox equilibria, between hematite surface and surface complexes. Results for various iron oxides, ferrihydrite, goethite and lepidocrocite are consistent with data for hematite, and display Eh-pH diagrams depending on surface species.

7.2 EXPERIMENTAL

7.2.1. Samples preparation

Inorganic Chemicals

All chemicals, Merk products, were of analytical grade and were used without further purification. The stock solutions of Fe^{2+} were obtained by dissolving appropriate amounts of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in water. The acid and the base solutions were prepared from HNO_3 and NaOH Titrisol (Merk) ampoules. To prepare the solutions, only deionized, boiled and degassed water was used.

Mineral Phases

The suspension of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) was obtained by adding $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ to boiling and vigorously stirred distilled water (4). Ferrihydrite was synthesized by hydrolysing a 0.2 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) solution with 1 M NaOH (Merk Titrisol). The precipitate was aged for one week at pH 8.2 (5). Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) was prepared by mixing solutions of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and KOH, according to the method of Atkinson and al. (6). A sample of

lepidocrocite (γ -FeOOH) "Bayferrox 943" was used for this study. The characteristics of those surfaces are reported Table 1.

7.2.2. Experimental Procedure

All experiments were carried out at $25.0^\circ\text{C} \pm 0.3^\circ\text{C}$ in a thermostated closed reactor under an oxygen free atmosphere obtained, either by flushing the reactor with purified argon or by working in a glove box. A constant ionic strength of 0.1 M NaNO_3 background electrolyte was used to maintain constant the activity coefficients.

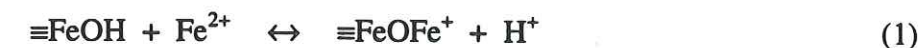
Eh and pH measurements

The adsorptions experiments of Fe^{2+} onto Fe(III) oxi(hydr)oxides were investigated in batch, at a ratio $[\text{Fe(II)}]_i / [\equiv\text{FeOH}]_i = 0.8$. They were followed by potentiometric (pH and Eh) titrations. The experiments were conducted using a constant total site concentration, $[\equiv\text{FeOH}]_i = 2 \cdot 10^{-4}$ M, and with $[\text{Fe(II)}]$ initial concentration of $1.6 \cdot 10^{-4}$ M. The suspensions were degassed and the pH fixed at a pH between 3 and 4, the pH value was monitored potentiometrically with a combined glass electrode (Metrohm). The redox potential Eh was measured by a combined Pt electrode (Metrohm). The electrodes were connected to the pHmeter and calibrating by the Gran titration method (7) for the glass electrode and by the Zobel's potential method for the Pt electrode (8). After one hour degassing, the solution of ferrous iron was added. Samples were taken after one hour equilibration at the desired pH value, an aliquot of the suspension was filtered ($0.025\mu\text{m}$ pore membrane diameter). The concentration in soluble Fe(II), was measured colorimetrically after complexation of Fe(II) by the orthophenanthroline (9) on a 3452A Diode Array Spectrophotometer (Hewlett Packard).

7.3 RESULTS

7.3.1. Adsorption of Fe(II) onto Fe(III) oxi(hydr)oxides

Adsorption process corresponds to the formation of an inner-sphere complex between the surface reactive sites $\equiv\text{FeOH}$ and Fe(II) adsorbed. The adsorption of ferrous iron onto ferric surfaces results in the formation of two complexes for increasing pH (10). When Fe(II) starts adsorbing, the predominant complex formed at the surface is a charged species $\equiv\text{FeOFe}^+$, and at higher pH, $\equiv\text{FeOFeOH}^\circ$ becomes the main adsorbed form. The adsorption process of Fe(II) is characterized by the following equations:



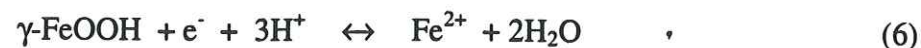
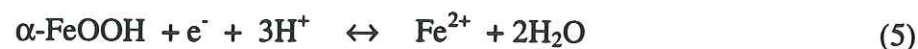
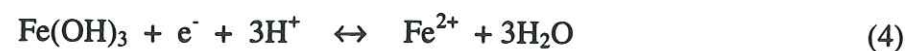
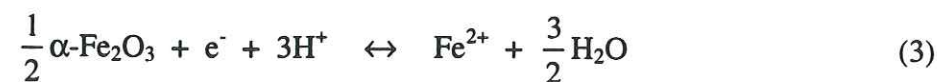
The thermodynamic constants associated to the complexes formation, for each surface are reported in Table 2. According to Figure 1, the adsorption isotherms display the same features, i.e., iron (II) adsorbed over 2 pH units onto Fe(III) surfaces, and mainly between pH 5 and pH 8. For nanoparticulate hematite and ferrihydrite, which present a very high specific surface area, the adsorption edge is shifted towards higher pH values.

7.3.2. Redox Potential in Fe(II)-iron (III) suspensions

The redox potential in the bulk solution has been measured in hematite, ferrihydrite, goethite, and lepidocrocite suspensions where the $[\text{Fe(II)}]_i = 1.6 \cdot 10^{-4}$ M, and corresponds to 80% of the total surface sites concentration. Figure 2 shows the electrode potential as a function of pH of the system consisting of Fe(III) oxi(hydr)oxide / Fe(II). To define the predominant surface sites involved and the predominant complex at each pH, we have plotted $\%\equiv\text{FeOH}$ and $\%\text{Fe(II)}_{\text{ads}}$ vs. pH. In the acidic part, i.e. below pH 7, the potential decreases gradually, as the pH increases, in accordance with equation (7) given below. In the acid

domain, Eh vs. pH curves run parallel to the Fe(III) / Fe(II) boundary line, with a slope around 0.177.pH, in good agreement with theoretical calculations.

The half redox reactions can be described as follows:



According to the Nernst equation, these reactions can be expressed as:

$$\text{Eh} = \text{Eh}^\circ + 0.059 \log \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (7)$$

$$\text{Eh} = \text{Eh}^\circ - 0.059 \log [\text{Fe}^{2+}] - 0.177 \text{pH} \quad (8)$$

The Eh° value for hematite is 0.912 V.

The four Eh-pH diagrams display the same features. As pH increases, a change of slope is observed. This change is in all cases around pH 7. It occurs at a slightly higher pH for the ferrihydrite / Fe(II) system, where 70 to 90% of Fe(II) is adsorbed (Fig. 1).

7.4 DISCUSSION

7.4.1. Calculated Eh-pH Data

The free energies of formation for the surface sites $\equiv \text{SOH}_2^+$, $\equiv \text{SOH}$ and $\equiv \text{SO}^-$ and the FeII surface species, $\equiv \text{SOFe}^+$ and $\equiv \text{SOFeOH}^0$, are unknown. We can however calculate the differences in the free energies of formation of the surface species from the intrinsic surface complexation constants. The most convenient approach is to reference all surface species to $\Delta G_{f(\equiv \text{SOH})}^\circ$.

For example, for the first FeII surface species



$$\Delta G_r^\circ = 6.561 \text{ kJ mol}^{-1} = \Delta G_{f(\equiv \text{SOFe}^+)}^\circ - \Delta G_{f(\equiv \text{SOH})}^\circ - \Delta G_{f(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+})}^\circ$$

the free energy of formation for the $\equiv \text{SOFe}^+$ species is therefore

$$\Delta G_{f(\equiv \text{SOFe}^+)}^\circ = \Delta G_{f(\equiv \text{SOH})}^\circ - 78.293 \text{ kJ mol}^{-1}$$

The free energies of the other surface species can be calculated in a similar way, yielding:

$$\Delta G_{f(\equiv \text{SOFeOH}^0)}^\circ = \Delta G_{f(\equiv \text{SOH})}^\circ - 264.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

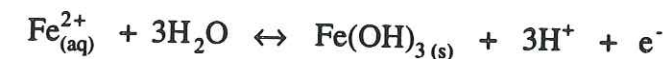
$$\Delta G_{f(\equiv \text{SOH}_2^+)}^\circ = \Delta G_{f(\equiv \text{SOH})}^\circ - 46.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f(\equiv \text{SO}^-)}^\circ = \Delta G_{f(\equiv \text{SOH})}^\circ + 50.323 \text{ kJ mol}^{-1}$$

It is also necessary to determine the free energy of formation of the hematite particles. Although hematite has the formula Fe_2O_3 , it is considerably more convenient to write chemical equations in terms of Fe(OH)_3 . This simplification has no effect on the boundary position, if it is assumed that the two iron oxide forms differ only by the free energy of water, according to:



The free energy of formation for the hematite particles has been extracted from the low pH (pH<5) Eh data for the $\text{Fe}_{\text{tot}}^{\text{II}} = 1.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ system. In this pH range the dominant FeII species is $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ and it is reasonable to assume that the redox couple



dominates the solution Eh, as given by the expression

$$\text{E}_h = \text{E}^\circ - 0.059 \log a_{\text{Fe}^{2+}} - 0.177 \text{pH}$$

The extracted (or fitted) free energy of Fe(OH)_3 is $-711.19 \text{ kJ mol}^{-1}$, which corresponds to a Fe_2O_3 free energy of $-711.5 \text{ kJ mol}^{-1}$. This value compares to -741 kJ mol^{-1} for crystalline hematite (Garrels and Christ).

7.4.2. Predominance Area Boundary Lines

Using the relative free energies of formation, it is possible to calculate predominance area boundaries between each Fe^{II} species and $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in E_h and pH space. For example, the boundary between $\equiv \text{SOFe}^+$ and $\text{Fe}(\text{OH})_3$ within the $\equiv \text{SOH}_2^+$ stability area is described by the reaction



The free energy of reaction can be written directly, using the relative free energies of formation for the surface species.

$$\begin{aligned}\Delta G_r^\circ &= \Delta G_{f(\equiv \text{SOH}_2^+)}^\circ + \Delta G_{f(\text{Fe}(\text{OH})_3)}^\circ - \Delta G_{f(\equiv \text{SOFe}^+)}^\circ - 3 \times \Delta G_{f(\text{H}_2\text{O})}^\circ \\ &= \Delta G_{f(\equiv \text{SOH})}^\circ - 46.1 \text{ kJ mol}^{-1} + \Delta G_{f(\text{Fe}(\text{OH})_3)}^\circ - \Delta G_{f(\equiv \text{SOH})}^\circ + 78.293 \text{ kJ mol}^{-1} - 3 \times \Delta G_{f(\text{H}_2\text{O})}^\circ \\ &= -46.1 \text{ kJ mol}^{-1} + \Delta G_{f(\text{Fe}(\text{OH})_3)}^\circ + 78.293 \text{ kJ mol}^{-1} - 3 \times \Delta G_{f(\text{H}_2\text{O})}^\circ \\ &= 31.78 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Using the relationship $E^\circ = \Delta G_r^\circ / nF$, where n is the number of electrons in the redox couple and F is the Faraday constant, the Nernst expression for the predominance area boundary can be obtained.

$$E_h = 0.329 + 0.059 \log \frac{a_{\equiv \text{SOH}_2^+}}{a_{\equiv \text{SOFe}^+}} - 0.059 \text{ pH}$$

In the case when the Fe^{II} surface complex and the "free" surface site do not have the same charge, the influence of the surface potential on the electrochemical potential of the surface species must be taken into consideration. An example of this is the case of the boundary between $\equiv \text{SOFe}^+$ and $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in the $\equiv \text{SOH}$ stability region, described by the reaction,



The electrochemical potential for the $\equiv \text{SOFe}^+$ surface species is given by:

$$\bar{\mu}_{\equiv \text{SOFe}^+} = \mu_{\equiv \text{SOFe}^+} + RT \ln a_{\equiv \text{SOFe}^+} + zF\psi_o$$

where ψ_o is the surface potential. Following the same approach as for the previous example, a Nernst equation for the stability boundary can be derived. The surface potential is directly

additive to the redox potential, so that equation which describes the $\equiv \text{SOFe}^+ / \text{Fe}(\text{OH})_3$ boundary in the $\equiv \text{SOH}$ stability region is:

$$E_h = 0.808 + 0.059 \log \frac{a_{\equiv \text{SOH}}}{a_{\equiv \text{SOFe}^+}} - 0.118 \text{ pH} - \psi_o$$

The surface potential can be calculated assuming a constant capacitance double layer:

$$T_\sigma = [\equiv \text{SOH}_2^+] - [\equiv \text{SO}^-] + [\equiv \text{SOFe}^+], \quad \sigma = \frac{T_\sigma \cdot F}{\text{s.a.}}, \quad \text{and} \quad \psi_o = \frac{\sigma}{\kappa}$$

The other important predominance area boundaries can be derived in a similar way



$$E_h = 0.282 + 0.059 \log \frac{a_{\equiv \text{SOH}}}{a_{\equiv \text{SOFeOH}^\circ}} - 0.059 \text{ pH}$$



$$E_h = 1.329 + 0.059 \log \frac{a_{\equiv \text{SO}^-}}{a_{\equiv \text{SOFe}^+}} - 0.177 \text{ pH} - 2\psi_o$$



$$E_h = 0.803 + 0.059 \log \frac{a_{\equiv \text{SO}^-}}{a_{\equiv \text{SOFeOH}^\circ}} - 0.118 \text{ pH} - \psi_o$$

With these equations it is a straight forward exercise to plot the theoretical E_h -pH data for the adsorption of Fe^{II} on iron oxide particles. At any given pH condition all species are in equilibrium, and accordingly any (and all) of the above boundary equations will describe the theoretical E_h , over the entire pH range. The speciation output from GRFIT (11) has been used to calculate the theoretical E_h -pH data, which is shown in figure 3. In general good agreement is observed between the experimental and theoretical data sets. It is important to note that the relative positions of the three E_h -pH curves are fixed, and that apart from the intrinsic surface complexation constants, the only scope for adjusting the position of the curves is via the chosen value for the free energy of the solid phase, which moves the set of curves vertically. In terms of constructing a predominance area diagram for this system, this

is a trivial exercise since the surface site and Fe^{II} speciation plots (Figure 2a) show the area of predominance by each species.

7.5 CONCLUSION

So far, Pourbaix Eh-pH diagrams have been the only diagrams available to discuss equilibria, and they were built in terms of solid or solution bulk species. As numerous studies at the solid-water interface have been performed, the surface species are now known to be the important redox species on a wide range of pH.

In this work, we have proposed a new version of Eh-pH diagrams for iron, considering surface species equilibria between $\text{Fe}(\text{II})$ and hematite particles. Since the free surface site concentration ($\equiv\text{FeOH}_2^+$, $\equiv\text{FeOH}$, and $\equiv\text{FeO}^-$), considered as ligand, decreases as $\text{Fe}(\text{II})$ adsorbs, the ligand concentration is not constant. For this reason, we can not pretend here to plot true Pourbaix diagram in terms of surface species, but only to give a good description of surface equilibria occurring in natural conditions.

References

1. Pourbaix, M., Ed., Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C, Gauthier-Villars, Paris, 1963
2. Tamura, H., Kawamura, S., and Nagayama, M. Acceleration of the oxidation of Fe^{2+} ions by $\text{Fe}(\text{III})$ -oxi(hydr)oxides. *Corros. Si.* **1980**, 20, 963-971.
3. Wehrli, B., and Stumm, W., Vanadyl in natural waters: adsorption and hydrolysis promote oxygenation. *Geochem. Cosmochem. Acta*, **1989**, 53, 69-77.
4. Sorum J. Am.Soc. Sorum C.H The preparation of chloride free colloidal ferric oxide from ferric chloride. *J Am.Chem. Soc.* **1928**, 50, 1263-1267.
5. Spadini L., Schindler P.W., Charlet L., Trusch B., and Manceau A. to be submitted in *Journal of Colloid and Interface Science*.
6. Atkinson R. J., Posner A.M., and Quirk J.P. Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface. *J. Phys. Chem.* **1967**, 71, 550-558.
7. Gran G. Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. *Analyst* **1952**, 77, 661-671.
8. Garrels, R.M. and Christ, C.L. *Solutions, Minerals and Equilibria*, Freeman Cooper and Company (San Francisco) 1965, p135
9. Jeffrey G.H., Bassett J., Mendham J., and Denney R.C. *Vogel's Textbook of quantitative chemical analysis*. **1989** Wiley and Sons.
10. Zhang Y, Charlet L., and Schindler P.W. Adsorption of protons, $\text{Fe}(\text{II})$ and $\text{Al}(\text{III})$ on lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$). *Colloid Surf.* **1992**, 63, 259-268.
11. Ludwig, C., GRFIT: A program for solving speciation problems: evaluation of equilibrium constants and other physical parameters. University of Berne, 1992

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.
 MAISON DES GEOSCIENCES
 DOCUMENTATION
 B.P. 53
 F. 38041 GRENOBLE CEDEX
 Tél. 04 76 63 54 27 - Fax 04 76 51 40 58
 Mail : ptalour@ujf-grenoble.fr

Figure captions

Figure 1. Experimental data and model calculations of Fe(II) adsorption on hematite (\square), ferrihydrite (\blacktriangle), goethite (\blacklozenge), and lepidocrocite (\triangle) as a function of pH, (with $[\equiv\text{FeOH}] = 2 \cdot 10^{-4}$ M, and $[\text{Fe(II)}]_t = 1.6 \cdot 10^{-4}$ M).

Figure 2. Distribution diagrams for surface sites (above), and Fe(II) adsorbed species (middle), and redox potential measurements vs. pH (bottom) for, (a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / Fe(II) system, (b) ferrihydrite / Fe(II) system, (c) $\alpha\text{-FeOOH}$ / Fe(II) system, and (d) $\gamma\text{-FeOOH}$ / Fe(II) system, (with $[\equiv\text{FeOH}] = 2 \cdot 10^{-4}$ M, and $[\text{Fe(II)}]_t = 1.6 \cdot 10^{-4}$ M).

Figure 3. Experimental and theoretical Eh-pH diagrams for Fe(II) adsorbed onto hematite

Figure 1.

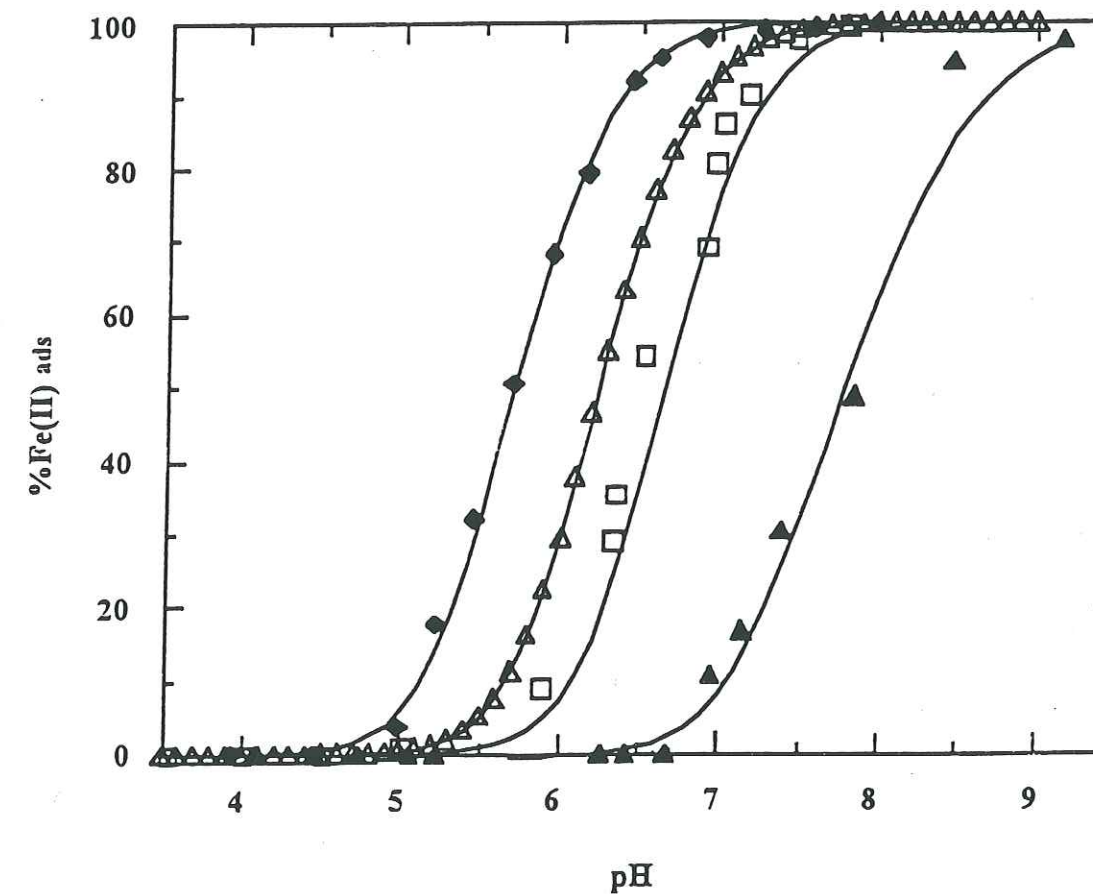


Figure 2.a

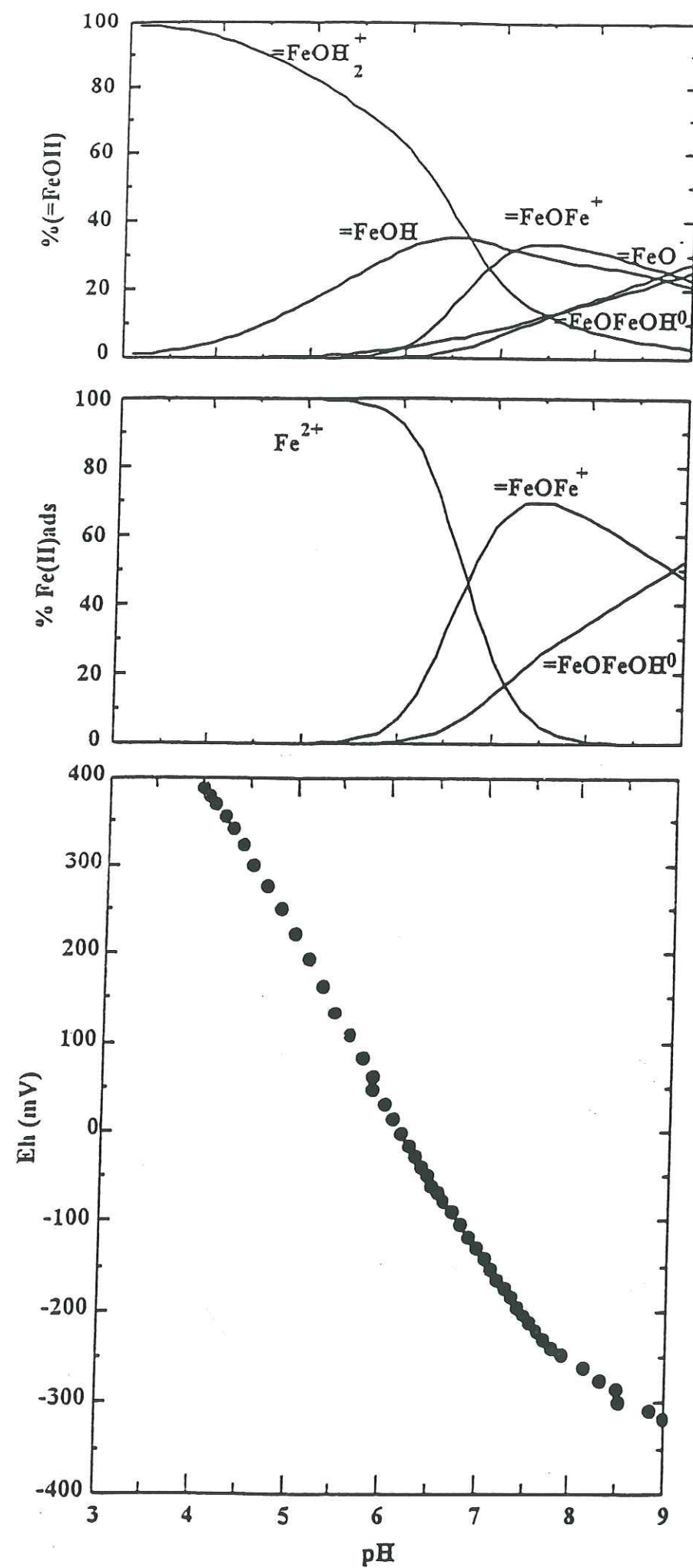


Figure 2b.

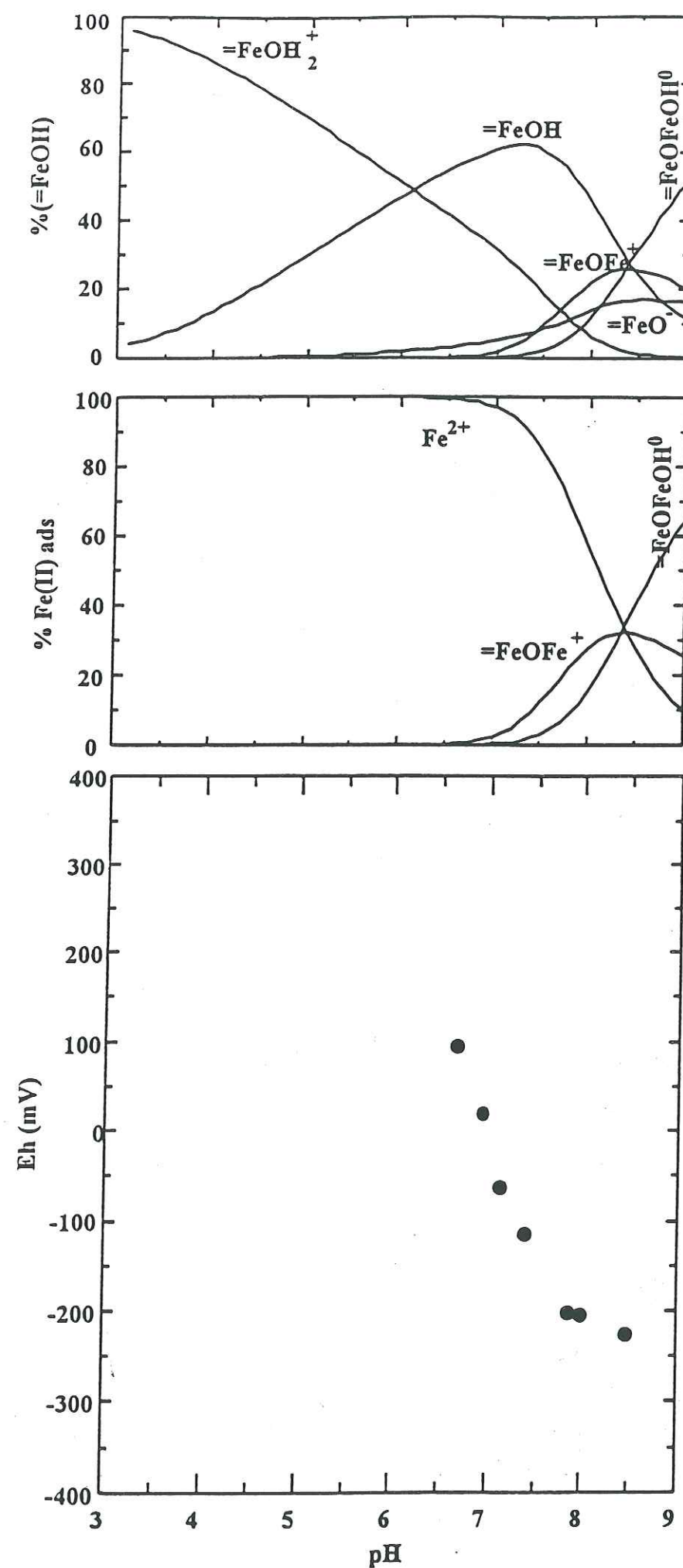


Figure 2c.

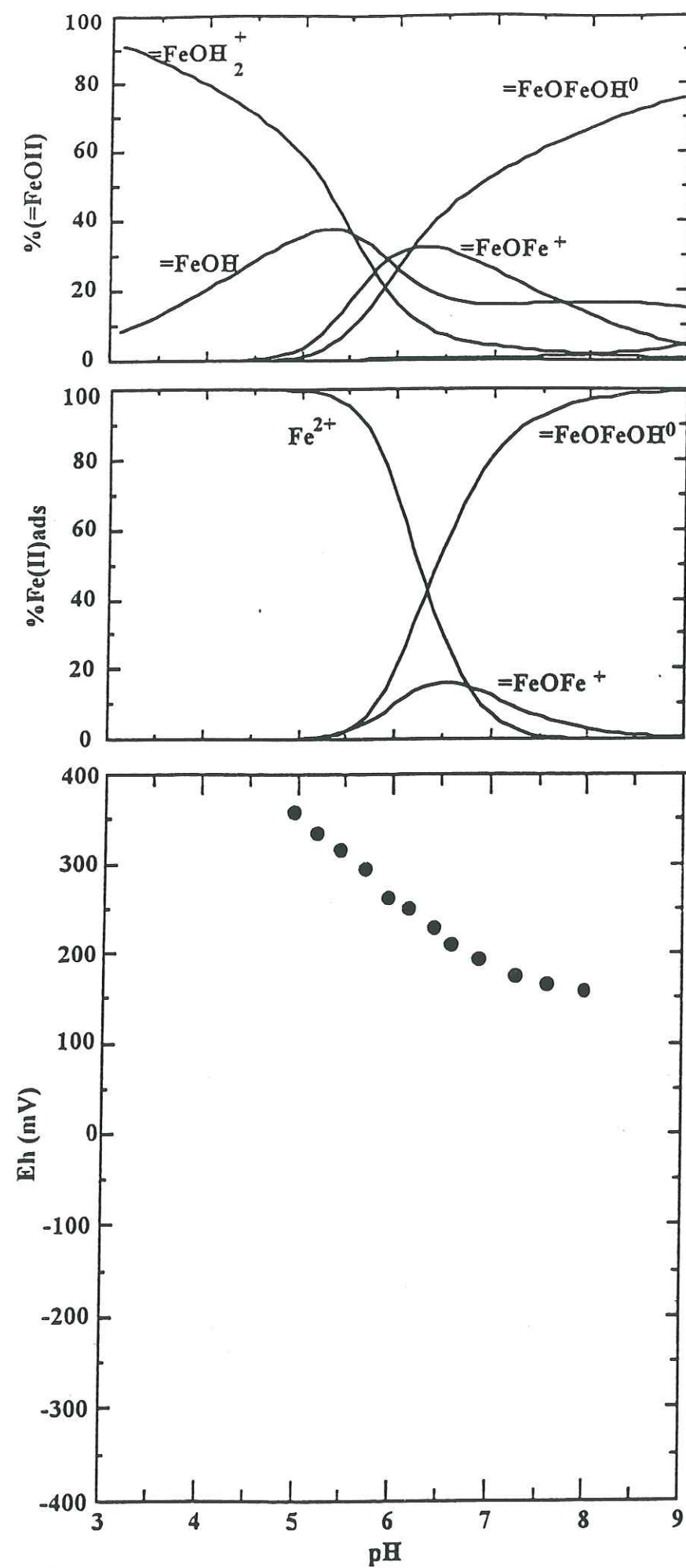


Figure 2d.

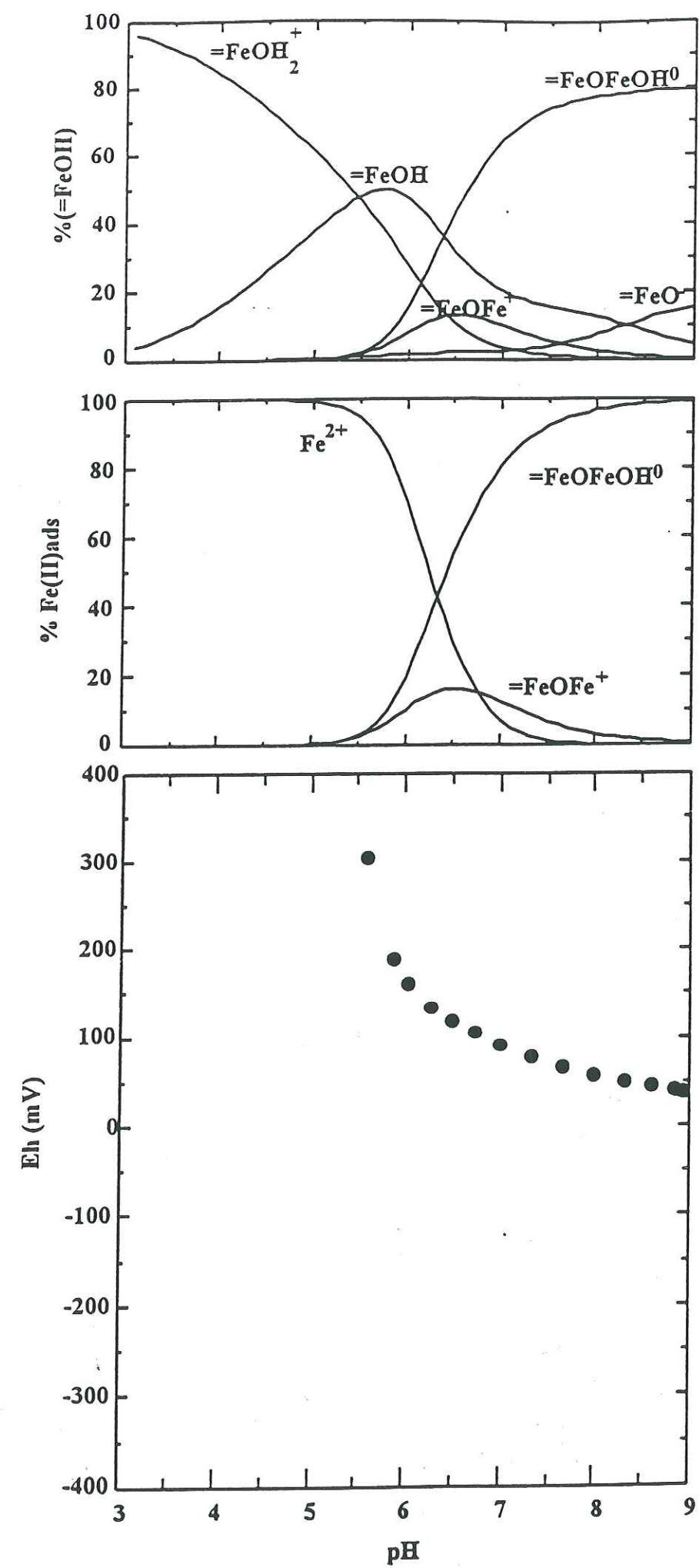


Figure 3.

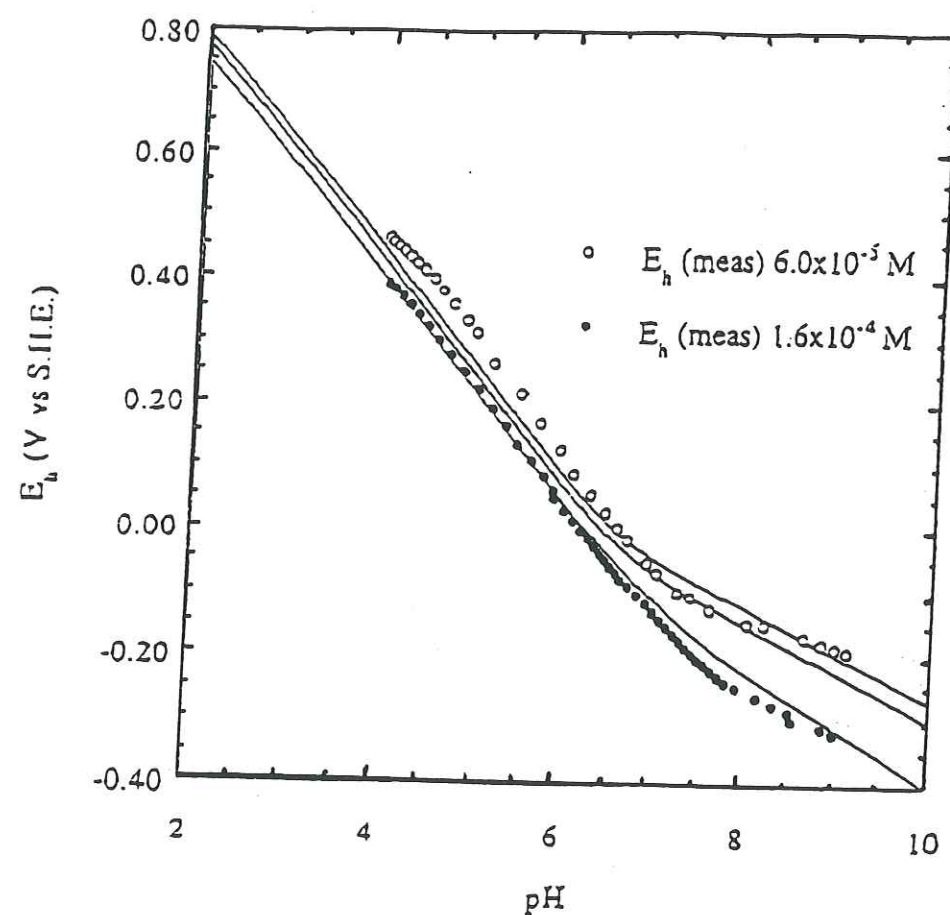


Table 1. Models describing the acid-base properties of hematite, ferrihydrite, goethite, and lepidocrocite surfaces. The models were evaluating according to the constant capacitance model.

Fe(III) surfaces	Specific surface area (m ² /g)	Specific capacitance (F/m ²)	$\log \beta_{1,1,0}^{\text{int}}$	$\log \beta_{-1,1,0}^{\text{int}}$	Ref.
Hematite	109.3	1.98	8.08	-8.82	(1)
Ferrihydrite	244	1.9	7.62	-8.97	(2)
Goethite	39.9	1.28	7.47	-9.51	(3)
Lepidocrocite	17.1	2.08	6.45	-8.13	(4)

(1) Liger E. et al (1997) to be submitted, (2) Liger E. et al. (1997) to be submitted, (3) Lövgren L. et al. (1990) *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 1301-1306. (4) Zhang Y et al. (1992) *Colloid Surf.*, 63, 259-268.

Table 2. Intrinsic stability constants of Fe(II) complexes at the hematite, ferrihydrite, goethite, and lepidocrocite- solution interface ($[=FeOH] = 2 \cdot 10^{-4}$ M, $[Fe(II)] = 1.6 \cdot 10^{-4}$ M, in 0.1 M NaNO₃, 298.3 K).

Fe(III) surfaces	$\log \beta_{-1,1,1}^{\text{int}}$	$\log \beta_{-2,1,1}^{\text{int}}$	Ref.
Hematite	-1.15	-10.05	(1)
Ferrihydrite	-2.98	-11.96	(2)
Goethite	0.11	-7.64	(3)
Lepidocrocite	-2.13	-8.53	(4)

(1) Liger E. et al (1997) to be submitted, (2) Liger E. et al. (1997) to be submitted, (3) This work. (4) Zhang Y. et al. (1992) *Colloid Surf.*, 63, 259-268.

Chapitre 8

The catalytic role of lake suspended particles:

The reduction of U(VI) by sorbed Fe(II)

E. Liger⁽¹⁾, L. Charlet⁽¹⁾, and D. Jezequel⁽²⁾

⁽¹⁾**LGIT-Environmental Geochemistry Group, University J. Fourier, Grenoble, France**

⁽²⁾**Laboratory of Water Geochemistry, University D Diderot-IPG, Paris, France**

Abstract- The uranium cycle was investigated over a one year period in a eutrophic French lake with a seasonally anoxic hypolimnion. Uranium (VI) was the predominant uranium species throughout the entire water column when the lake was well-mixed in winter. During summer stratification, uranium (VI) remained the dominant species in the epilimnion but was depleted in the hypolimnion. Exchange of U between sediment and water indicates that sediment acts as a sink for U at the end of the stratification period. This was attributed to the reduction by Fe(II) and precipitation of U at the surface of sinking particles.

The sorption of Fe(II) was investigated on lake and reference particles, and indicated strong variation in lake particles reactivity depending on the season. By the end of the stratification period, particles depict a high affinity toward Fe(II), which is also present in high concentration in the hypolimnion. Kinetics of U(VI) reduction by Fe(II) is very fast in presence of lake particles collected at the end of the stratification period. This surface reduction/immobilisation reaction, which occurs at very slow rate in absence of Fe(II) or particles, appears to be a significant uranium removal process in anoxic water systems.

8.1 INTRODUCTION

In aquatic systems, organic matter, clay, iron and manganese oxi(hydr)oxides are the most common particles encountered. All those particles are characterized by a large adsorption capacity, and thus are critical to control pollutant migration, such as heavy metals, through natural waters. The migration of trace elements has been widely studied. The water decontamination processes involve the colloidal particles surface, with precipitation and adsorption-desorption reactions (1-3) followed by coagulation and sedimentation of particles. Studies have also demonstrated the role of the particles as catalyst for reactions such as Fe(II) oxygenation (in presence of the goethite (4) and organic matter (5)), Mn(II) oxidation (in presence of goethite particles (6)), reduction of pertechnetate in presence of Fe(II)-containing geological material (7)

and nitrites by Fe(II) adsorbed on lepidocrocite which is considered as a major pathway for soil denitrification (8).

Most of trace elements found in natural systems are very soluble over a wide range of Eh and pH conditions. However, in various redox conditions, some elements such as arsenic, chromium, uranium display a different behavior. In their oxidized forms (As(V), Cr(VI), and U(VI)), these elements are highly soluble, and very toxic under this form, since they easily migrate through natural systems. However, in reducing conditions often encountered in environments, these metals precipitate as As(III), Cr(III), and U(IV) sparingly soluble hydroxides.

The aim of the present work is to identify the mechanisms responsible for soluble uranium temporal depletion in Aydat lake (Puy de Dôme, France) at the end of the stratification period. Among possible mechanisms, a special emphasis is given to the reduction of U coupled to the oxidation of Fe(II) adsorbed at particles surface. The settling of particles covered by U(IV) precipitate could be an epuration mechanism with respect to uranium in surface waters. We have studied the adsorption of Fe(II) on lake particles napped one meter above the bottom of the lake, as well as on a variety of reference minerals. The reduction kinetics of U(VI) by adsorbed Fe(II) has been studied in presence of lake particles and compared to that previously obtained with hematite nanoparticles (9). The comparison of seasonal net removal rate for Fe, Mn, U and OC (organic carbon) is used to characterized the season for which such a reduction mechanism is of importance.

8.2 STUDY SITE

Between September, 1995 and September, 1996, we have sampled the site of Aydat lake, located in the Massif Central, 25 km SW of Clermont-Ferrand (Puy de Dôme, France), at 825 m altitude. The average depth is 8.6 m and the maximum depth is 15 m. This site is characterized by two stratification periods. A slight thermal stratification occurs during winter but the chemical composition in the water column remains homogeneous. The maximum of stratification is observed in October with a drop of dissolved oxygen at a depth of 6 m. From November to May,

the lake, from the surface to the bottom is completely homogeneous. It is a typical eutrophic lake, which develops an anoxic hypolimnion from May to October.

Approximately every four weeks, during one year, the physico-chemical parameters of the lake have been studied, in the water column and at the sediment-water interface. Particular materials have also been sampled each month.

8.3 METHODS

8.3.1. Sample collection and water analysis

Aydat lake water have been sampled along a vertical profile, in the middle of the lake, where the depth is maximum. The samples were taken every meter in the homogeneous part and every 0.5 m where high concentration gradient is reached. Water column was collected using a lab-made in-situ filtration device (10), in HNO₃ cleaned syringes and stored after acidification for later analysis. Between 14 m and the sediment-water interface, a peeper has been used to sample water every seven centimeters. The peeper has been dropped one meter above the bottom of the lake and stayed there for 36 hours to reach equilibrium. A pore water sampler was inserted into the sediment by divers on December 1995, and September 1996. Sample sections of 1 cm were above the sediment -water boundary and 24 (in December), 36 (in September) of 2 cm each were in the sediment. The peeper was left in the sediment during one month for. To recover both, bottom and sediment peepers, we had to work as quickly as possible to avoid contamination by dissolved oxygen present in the oxic zone. Peepers were immediately put into bags filled with N₂. Sampling was performed rapidly and samples were stored in acid before analysis.

Each month, sediment traps were installed at selected depths, 1, 5, and 10 meters from the bottom of the lake, to sample 8 liters of water. After the sediment traps were recovered, four bottles of 250 ml of water at each level were stored in glove bag filled with nitrogen. The particles were used for adsorption and kinetic reduction experiments. In September 1996, a teflon plate was also inserted by divers into the sediment, left to adsorb particles, and the plate was recovered after one month.

Iron (II) was immediately analyzed by using the phenanthroline method, on a Merck Photometer SQ 300, at 520 nm. pH and dissolved oxygen were measured using WTW probes. The pHmeter was calibrated against 4.01 and 7.00 NBS technical buffers, and oxymeter against water equilibrated with atmospheric oxygen. Uranium, as trace element, has been analyzed within two weeks after sampling, by ICP-MS on a VG Plasma Quad II+. The suspended matter, in October, November and June (deepest trap) have been studied. The composition of particular matter has been defined by X-ray diffraction on a Siemens D-5000 Diffractometer.

8.3.2. Fe(II) adsorption experiments

To avoid oxygen contamination, all experiments have been performed in a glove box.

Materials

The stock solution of Fe(II) was obtained by dissolving appropriate amounts of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck p.a.) in water. The suspension of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), was obtained by adding $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck p.a.) to boiling and vigorously stirred, distilled water (11). The suspension was then dialyzed 10 days against water at pH 4. A reference goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) sample was prepared by mixing solutions of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and KOH, according to the method of Atkinson et al. (12) corrected by Coughlin and Stone to avoid Fe(II) traces (13). A sample of lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) "Bayferrox 943" was used for this study. Ferrihydrite was synthesized by hydrolyzing a 0.2 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) solution with 1 M NaOH (Merck Titrisol). The precipitate was aged for one week at pH 8.2 (14). The silica used was "Aerosil 400". The natural particles used for this study were the ones collected in October, November and June. The particles have been analyzed by X-ray diffraction after treatment by H_2O_2 . In October 1995 and June 1996, when the lake still presents the anoxic zone, the particles in the water column at 14 m depth contain trace of ferrihydrite. In November, after homogenization we observe the presence of manganese particles, also observed by Viollier et al. (15)

Fe(II) adsorption

Adsorption experiments were investigated in batch. Suspension were degassed and pH fixed at pH between 3 and 4. The pH was measured with a combined glass electrode calibrated with the Gran titration method (16). The solution of ferrous iron was then added. After equilibration at the desired pH value, an aliquot of the suspension was filtered (0.025 μm pore diameter) and the total Fe(II) concentration was measured colorimetrically after complexation by orthophenanthroline (17) at 510 nm on a Hewlett Packard Spectrophotometer. The redox potential Eh has also been measured for Fe(II) adsorbed onto ferric oxi(hydr)oxides and on natural particles. Eh was monitored potentiometrically with a combined Pt electrode, calibrated by Zobell potential method (18).

For the adsorption on the particles sampled in June, we have worked with iron(II) naturally present in the water column, whereas, for experiments on October and November suspended matter we have to add an aliquot of FeSO_4 solution. For October particles, the redox potential of the redox couple $\text{Fe}(\text{III})(\text{s}) / \text{Fe}(\text{II})$ has been measured as pH increases.

8.3.3. Uranium reduction experiments

Uranyl reduction kinetic were carried out with and without suspended particles. For the experiment with lake particles, we have chosen particles sampled in October at 14 m depth. According to Viollier (15), these particles contain Fe(III) oxi(hydr)oxides. The suspension was equilibrated one hour at pH 7.5 in a glove box. An aliquot of FeSO_4 solution was added and the pH was readjusted with 0.04 M NaOH solution. The experiment was then performed by adding uranyl solution $5 \cdot 10^{-7}$ M, to the reaction medium at $t=0$, and subsequent sampling at different time intervals. The experiment lasted 4 days. The samples were withdrawn with a syringe and immediately filtered through a 0.05 μm pore diameter membrane filter. The filtered particles were slowly washed with a 0.5 M NaHCO_3 solution to release the U(VI) adsorbed onto lake particles. The pH of the filtered solution and the washing solution was set up equals to 7, before analysis. Dissolved uranium was analyzed by induced-fluorescence, on a Scintrex UA-3 (19).

8.3.4. Flux of elements out of the aqueous phase

The flux of elements toward or from the sediment has been estimated by the flux J of the element of interest, in or out from the aqueous phase. This flux is estimated on the basis of concentration profiles $[C_{j(t)}]$ et $[C_{j(t+1)}]$, obtained at time t and $t+1$, where j is the depth indices $C_{j=0}$ for surface layer; C_o is also assumed to be equal to C_{out} , the concentration in the downstream river.

$$J = \frac{1}{2S} (-(C_{in(t)} + C_{in(t+1)}) + (C_{o(t+1)} + C_{o(t)})) V + \frac{1}{S\bar{Z}} \left(\sum_j (C_{j(t+1)} - C_{j(t)}) V_j \right)$$

where S is the average surface of the lake (or surface at the \bar{Z} average depth of the lake) and V is the input, or output volume of river entering in or leaving the lake between t and $t+1$. V_j is the slice volume, between $\frac{Z_{j+1} - Z_j}{2}$ and $\frac{Z_j - Z_{j-1}}{2}$.

This flux is therefore a net flux of element in or out from the aqueous phase of the lake. Whereas a negative flux corresponds to a diffusion of element from the sediment, a positive flux at time t may correspond to a flux of element entering the sediment at some later stage, due to the time required for particles to settle down. For instance, a $1\mu\text{m}$ particle will for instance take 77 days to go from the top to the bottom of the hypolimnion, at its maximum depth.

8.4 RESULTS

8.4.1. Concentration gradients in water column

Some major physico-chemical parameters, for the time period September 1995-September 1996 are represented in Figure 1 and Figure 2. The concentration profiles of Fe(II) represent the

oxygenation state of waters. Figure 1, representing dissolved Fe(II) on a one year time scale, shows that the turnover of the lake is achieved in November, and the waters remain homogeneous until May. In Figure 2, the profiles are given for the months of October 1995, January 1996, and June 1996. In October and June, the profile of dissolved oxygen shows a dramatical decrease of $300\mu\text{M}$ at around 6 meters depth (Fig. 2a). This drop in dissolved oxygen is associated with a sharp decrease in pH (9.5 to 7) (Fig. 2b), a sharp decrease in temperature at around 6 m, and ferrous iron exhibits a large gradient concentration (0 to $200\mu\text{M}$) below the chemocline (Fig. 2d). The increase of dissolved iron concentration in the last meters of the water column can be due either, to the reduction of Fe(III) solid phases, bound to the organic matter degradation, or, to the iron flux from the sediment to anoxic waters.

Two zones are observed: the upper one is the oxic part where dissolved oxygen is closed to saturation, and below, the anoxic zone. In January, all those parameters remain constant in the water column. There is no longer dissolved oxygen gradient (Fig. 2a). Due to the oxygenation of the hypolimnion, the concentration of Fe(II), is very low, closed to zero (Fig 2d). The tendency for dissolved uranium is different. Figure 2e, profile of dissolved U concentration exhibits an increase in the epilimnion. Uranium is generally believed to be soluble as uranyl, U(VI) species, in oxic conditions, but insoluble as uraninite U(IV) in anoxic zone (20). So, during the homogeneous period, the concentration of dissolved U remains also stable from the surface to the bottom of the lake at 0.16 nM . During stratification period, uranium concentration decreases when Fe(II) concentration increases. In the oxic zone, a difference is observed between October and June. Considering the presence of iron(III) particles, U(VI) adsorbs very strongly on these surfaces (9,21,22). But in June, beginning of the stratification period, photoredox process are very significant, involving mineral phases reductive dissolution (iron and manganese), and the subsequent release of uranium in the water column characterized by higher concentration in June.

8.4.2. Concentration gradients in interstitial water

The sediment is a permanently anoxic zone, the dissolved elements in interstitial water are in their reduced form. In Figure 3, the profiles of measured concentrations are shown for

dissolved ferrous iron, in January 1996 and September 1996. The data correspond to average concentrations in 1 or 2 cm thick sediment section.

The most important changes in dissolved Fe(II) concentrations occur right at the sediment-water interface, where Fe undergoes reduction. Iron reduced form displays a sharp concentration gradient within the first centimeters below the boundary (Fig. 3). In January, it increases from 0.01 mM above the interface to 1.9 mM at 4 cm below. Then the concentration increases steadily to 2.4 mM down to 48 cm. In September, the Fe(II) concentration remains stable at 0.1 mM from 37 to 12 cm above the interface and then increases slightly down to the boundary. Below the water-sediment interface, a sharp increase up to 1.5 mM within two centimeters is observed. The concentration increases then steadily down to 60 cm. The teflon plate inserted in the sediment at the same period has been observed and displayed two layers, a bottom one, of two centimeters with black coloration characteristic of FeS and the second was displaying a brown coloration due to the precipitation of iron oxides.

8.4.3. Iron(II) adsorption on reference particles

Adsorption process results in an inner-sphere complex formation between surface reactive site and adsorbed ion. The speciation of species in suspension is modified in comparison with its speciation in aqueous solution, and thus modified its reactivity. Thus, the adsorption of Fe(II) is an important process to understand before any further investigations.

The ferrous iron adsorption on reference particles, i.e., in simple and well defined medium, shows a general feature for the adsorption edge. On ferric iron particles, the process occurs over 2 pH units, between pH 5.5 and pH 8.5, for the different oxi(hydr)oxides (Fig. 4a). The same characteristic is observed for any surfaces, on silica (Fig. 4b), and on clays like hectorite (Fig. 4c). In heterogeneous media, from slightly acidic to alkaline conditions, (equivalent to natural conditions), iron(II) is strongly adsorbed.

8.4.4. Iron(II) adsorption on natural particles

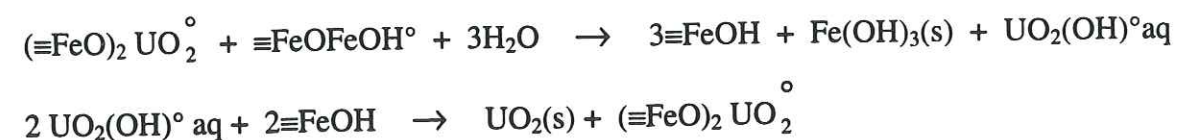
The adsorption experiments onto natural particles have been carried out on suspended matter sampled at 14m depth, i.e. in a seasonally anoxic zone. Sampling was performed in October 1995, November 1995 and June 1996. According to X-ray diffraction., in October and June, at the bottom of the lake, the particular matter contain traces of ferrihydrite. In November particles also contain manganese. Depending on the period, the adsorption of Fe(II) on natural particles displays different features (Fig. 4d). Those shifts of adsorption edge can be due to the different compositions of suspended matter. In October and June, respectively end and beginning of lake stratification, ferrous iron is adsorbed on lake particles between pH 6.5 and pH 8.5. This adsorption edge is consistent with adsorption onto ferric oxi(hydr)oxides (Fig. 4a) which occurs between pH 5.5 and 8.5, depending on the iron oxide. In October, a large amount of organic matter has also been identified, but not in June. In October, the isotherm displays a first process which can be due to adsorption on organics, followed by adsorption on ferric matter, whereas in June, Fe(II) adsorption is similar to adsorption on ferrihydrite. In November the waters are homogeneous and oxygenated. They are characterized by an increased amount of manganese particles. On those particles, Fe(II) uptake displays a different feature, the totality of iron is adsorbed from pH 4, which is characteristic of cations adsorption on Mn oxides.

The adsorption of Fe²⁺ onto the particles was followed measuring the redox potential when increasing the pH. The Eh-pH curve runs parallel to the curve registered for the system hematite-Fe(II) and for the system ferrihydrite-Fe(II) (Fig. 5). These particles displays the same behavior as a pure ferric suspension.

8.4.5. Uranyl immobilization via a redox process

No significant reactivity has been observed over a 3 days period between U(VI) and a Fe(II) solution (Fig.6). The reduction of U(VI) by Fe(II) adsorbed onto natural particles, sampled in Aydat lake, is very important. A sharp decrease in U(VI) concentration can be observed within the 20 first minutes of reaction following a pseudo-first order kinetic (Fig 6,7). Comparing the reduction, in presence of hematite as reference particles, and in presence of natural particles

(October 1995, 14m), it appears that the reduction rates in both media are very similar (Fig.6). In both cases, we can observe the same behavior, a first sharp decrease of U(VI) concentration followed by a second slow step described by the following mechanism given by Liger et al. (9).



Although, in natural medium the U(VI) depletion is slightly faster, the pseudo-first order rate constant is significantly higher.

$k_{\text{obs}} = 0.02 \text{ min}^{-1}$ for reference hematite nanoparticles and $k_{\text{obs}} = 0.024 \text{ min}^{-1}$ for october lake particles.

8.5 DISCUSSION

The cycle of uranium in surface waters is considered to be dominated by adsorption/coprecipitation of UO_2^{2+} , on/with Fe(hydr)oxides (23). Consequently, uranium concentration oscillates on an annual basis: low concentration in winter, and high concentration in summer when the presence of organic ligands and the possible stratification of water induces a dissolution of U-containing Fe(hydr)oxides (24). This point of view has been reinforced by structural studies of uranyl sorption on Fe(hydr)oxides (22,23).

This immobilization/mobilization mechanism can account for some of the winter/spring concentration oscillations in lake Aydat. As photosynthetic activity starts, pH drops from 8.5 to 7, i.e. to an optimal value for U adsorption in presence of CO_2 (22). In the late fall, the reverse is observed, and a drop in uranium flux toward the sediment is registred. Thus the first peak of U flux in May (Fig. 8), can be due to sorption/coprecipitation process of uranium on/in Fe and Mn (hydr)oxides particles (the sorption of uranyl on silica is comparatively weak). However, the same phenomenon can not explain the second peak of U flux toward the sediment observed in October. At that time, Fe and Mn particles have not yet started to precipitate and to sediment.

In Fe oxide-rich rock fractures or mine tailings, U(VI) migration occurs as long as the environment remains oxic. At the oxic-anoxic boundary, uranyl has been observed to be immobilized and eventually to lead to U ore deposits, in which uraninite UO_2 is intimately mixed with Fe(hydr)oxides (25). This immobilization has been shown to be accomplished by a redox reduction in which U(VI) is reduced to the sparingly soluble U(IV) by Fe(II) adsorbed on hematite particles (9). We shall now discuss whether the same mechanism could occur in the lake and could lead to the second peak observed in the uranium flux toward the sediment (Fig. 8).

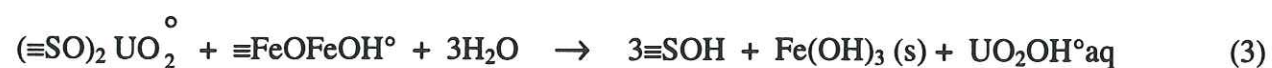
Like for many surface catalyzed phenomena, the first reaction step is expected to be an adsorption reaction step. The adsorption of U(VI) has been studied on a variety of adsorbents such as Fe oxy(hydr)oxide, and organic matter. On the other hand, very little was known until recently on the adsorption of Fe(II) although this reaction may play a critical role in eutrophic lakes. Indeed it has been recognized as the first step for the oxygenation and in situ precipitation of aquageneous ferric phases, a reaction catalyzed by the presence of Fe(hydr)oxides and organic matter (4,5). We have studied this adsorption on lake particles sampled one meter from the bottom of the lake, at different time of the year (Fig. 4d) as well as on a variety of reference minerals (Fig. 4a, b, c). In spite of the heterogeneity of natural surfaces, the adsorption curves on the lake particles reflect the major constituents in these particles which differ from season to season. The data show that some of the surface groups are sufficiently dominant in terms of number and affinity, to impose their reactivity (26). Mostly, during the stratification period June-October, in anoxic zone, adsorption of Fe(II) corresponds mainly to adsorption on ferric particles, and in November, the adsorption is controlled by Mn particles. This surface reactivity agrees qualitatively with the flux of particles toward the sediment (Fig. 4d). Due to the high redox potentiel of manganese couple, oxidation of Fe(II) upon adsorption is expected and the adsorption of Fe(III) is observed (27), and no further oxidation of adsorbed iron is possible at this period of the year.

The adsorption of Fe(II) on lake sinking particles occur between May and end of October, when the Fe(II) concentration in the hypolimnion is high, and the pH around 7.1. This pH is also optimal for U adsorption, as at pH above 8 uranyl is desorbed by carbonate ions which act as competing ions (22). Thus during the stratification period, and particularly at the end of this

period, when organic matter flux toward sediment is at its maximum, conditions are favorable for a simultaneous adsorption of Fe(II) and U(VI), i.e. for the following reaction to occur:



where $\equiv\text{SOH}$ represents any kind of surface hydroxyl group ($\text{S} = \text{C}, \text{Fe}, \text{Mn}\dots$). Once this reaction has occurred, conditions are met for the electron transfer. Note that in homogeneous solution, this electron transfer reaction does not happen on a 3 days period. We followed this reaction by desorption of U(VI) adsorbed with HCO_3^- 0.5 M solution. We consider the non-desorbed uranium to be U(IV). The redox reactions are:



The reaction (3) follows a first order kinetics in presence of lake-October particles. The same kinetics were observed with pure hematite nanoparticles. The redox reaction is faster with natural particles than with hematite particles (Fig. 7). In simple hematite medium, the reduction of uranyl was the result of adsorbed Fe(II) oxidation. The October particles contain also organic matter, and Fe(II) adsorbed either on Fe(III) oxi(hydr)oxides or on organics particles is an efficient reducing agent, but the reductive behavior of organics with regard to Fe(III) particles must also be considered.

Since the reduction is a feasible process in a seasonally anoxic environment, this mechanism can explain part of the flux of uranium in Aydat lake. In winter and spring, when the waters are oxygenated, Figure 8 shows that uranium flux can be associated to iron flux, and thus uranium settles down as adsorbed or coprecipitated species. In January manganese flux is high whereas U flux due to adsorption is low. This demonstrates that U adsorption is mainly controlled by iron particles and to a lesser extend by manganese oxides or organic matter. Between January

and June, the ratio $\frac{\text{U}}{\text{Fe}}$ remains rather constant. Removal of uranium and iron are thus correlating during this time of the year. Between June and October, the lake develops an anoxic hypolimnion. During this stratification period, iron and manganese flux are mostly due to dissolved species diffusion from the sediment. Two peaks for uranium flux are observed at the same period, a small one in August and a large one in October. Since between August and October Fe(II) concentrations are high at the bottom of the lake and pH is above 7, Fe(II) is adsorbed onto particles, and uranium settling might be due to its reduction by Fe(II) adsorbed and U(IV) precipitation. In October Mn particles decantation can be observed but adsorption on manganese oxides is not significant enough to explain uranium flux. Over one year, COD concentrations at the bottom of the lake range between 1.5 and 3 mg.l^{-1} , and reach the lowest value in January which correspond to a low uranium flux. In October, the highest COD concentrations are observed, twice more than in January, but still uranium flux is too high to be explained only by the reduction by organics: $\left(\frac{\text{U}}{\text{Fe}}\right)_{\text{oct}} > 2 * \left(\frac{\text{U}}{\text{Fe}}\right)_{\text{jan}}$, thus, reduction by organics is not the predominant process as already shown by Johnson et al. (29).

One would expect U(VI) reduction by organics, organics-reduced Fe(III) and adsorbed Fe(II) to be additive processes (28), and the rate constant is higher. It has been notified that the reduction by organic matter is not the dominant reduction process, rather the reduction is an inorganic process (29).

8.6 CONCLUSION

Fe oxides are important scavengers for inorganic U(VI), and in oxic environment, uranium sorbed onto particles, is removed from the water column by sedimentation of Fe hydr(oxide) particles. From November to May, the U sedimentation is thus controlled by adsorption/coprecipitation reactions on Fe oxides whereas Mn particles don't appear to play a critical role in U scavenging. During the stratification period (June-October), the most important removal process for U(VI) species is the reduction of U(VI) in sparingly soluble U(IV) in presence of Fe(II), i.e. in the anoxic zone observed below the chemocline. This oxido-reduction depends on the sorption of both U(VI) and Fe(II); both sorption processes are highly favored in

the conditions encountered in the hypolimnion (as in many anoxic Fe(II)-rich waters in fractured rock or water-logged soils), namely near-neutral pH and high soluble Fe(II) concentration. The U reduction kinetic demonstrates a possible additive effect of Fe(II) and organics, with a slight contribution of the organics.

References

- (1). Sigg, L., Sturm, M., and Kistler, D. Vertical transport of heavy metals by settling particles in lake Zurich. *Limnol. Oceanogr.* **1987**, 32, 112-130.
- (2). Xue, H.B., Stumm, W., and Sigg, L. The binding of heavy metals to algal surfaces. *Wat. Res.* **1988**, 22, 917-928.
- (3). Tessier, A., Rapin, F., and Carignan R. Trace metals in oxic lake sediments: possible adsorption onto iron oxyhydroxides. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1985**, 49, 183-194.
- (4). Tamura, H.; Kawamura, S.; Nagayama, M. Acceleration of the oxidation of Fe²⁺ ions by Fe(III)-oxyhydroxides. *Corros. Sci.* **1980**, 20, 963-971.
- (5). Liang, L., Mc Nabb, J.A., Paulk, J.M., Gu, B., and Mc Carthy, J.F. Kinetics of Fe(II) oxygenation at low partial pressure of oxygen in the presence of natural organics matter. *Environ. Sci. Tech.* **1993**, 27, 1864-1870.
- (6). Davies, S.H.R.; Morgan, J.J. Manganese(II) oxidation kinetics on metal oxide surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, 129, 63-77.
- (7). Cui, D., and Eriksen, T.E. Reduction of pertechnetate in solution by heterogeneous electron transfer from Fe(II)-containing geological material. *Environ. Sci. Tech.* **1996**, 30, 2263-2266.
- (8). Sørensen, J.; Thorling, L. Stimulation by lepidocrocite (γ -FeOOH) of Fe(II)-dependent nitrite reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1991**, 55, 1289-1294.
- (9). Liger, E., Charlet, L., Silvester, E. and Persson, P. to be submitted in Environmental Science and Technology..
- (10). Viollier, E., Jézéquel, D., Michard, G., Pèpe, M., Sarazin, G., and Alberic P. Geochemical study of a crater lake: the Pavin lake, France. Trace element behaviour in the monimolimnion. *Chem. Geol.* **1995**, 125, 61-72.
- (11). Sorum, C.H. The preparation of chloride free colloidal ferric oxide from ferric chloride. *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, 50, 1263-1267.
- (12). Atkinson, R.J., Posner, A.M., Quirk, J.P. Adsorption of potential-determining ions at ferric oxide-aqueous electrolyte interface. *J. Phys. Chem.* **1967**, 71, 550-558.
- (13). Coughlin, B.R., and Stone, A.T. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 2445-2455.
- (14). Spadini, L.; Schindler, P.W.; Charlet, L.; Trusch, B.; Manceau, A. to be submitted in Journal of Colloid and Interface Science.

- (15) Viollier E. (1995) Géochimie des éléments traces en milieu lacustre. Thèse de Doctorat, Université Paris 7, 293p.
- (16). Gran, G. Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. *Analyst* **1952**, 77, 661-671.
- (17). Jeffrey, G.H.; Bassett, J.; Mendham, J.; Denney, R.C. Vogel's Textbook of quantitative chemical analysis. **1989**, Wiley and Sons.
- (18). Zobell, C.E. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.* **1946**, 30, 447
- (19). Robbins, J.C. Field technique for the measurement of uranium in natural waters. *Can. Inst. Min. Mat. Bull.* **1978**, 5, 61, 2-8.
- (20). Thomson, J., Higgs, N.C., Croudace, I.W., Colley, S., and Hydes, D.J. Redox zonation of elements at an oxic/post-oxic boundary in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1992**, 57, 579-595.
- (21). Hsi, C.D.; Langmuir, D. Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: application of the surface complexation site-binding model. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1985**, 49, 1931-1941
- (22). Waite, T.D.; Davis, J.A.; Payne, T.E.; Waychunas, G.A.; XU, N. Uranium(VI) adsorption to ferrihydrite: Application of a surface complexation model. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1994**, 58, 5465- 5478
- (23). Bruno, J., De Pablo, J., Duro, L., and Figuerola, E. Experimental study and modeling of the U(VI)-Fe(OH)₃ surface precipitation/coprecipitation equilibria. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1995**, 59, 4113-4123.
- (24). Short, S.A. Studies of radionuclides geochemistry in a shallow glacio-fluvial aquifer infiltrated by a river: Glattfelden, Northeastern Switzerland. Final report to AC-laboratory, GRD, Spiez, **1992**
- (25). Galloway, W.E. Uranium mineralization in a coastal-plain fluvial aquifer system: catahoula formation, Texas. *Economic Geol.* **1978**, 1655-1676.
- (26). Van Riemsdijk, W.H., De Wit, J.C.M., Koopal, L.K., and Bolt, G.H. Metal ion adsorption on heterogeneous surfaces: adsorption models. *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, 116, 511-522.
- (27). Stumm, W., Hohl, H., and Dalang, F. Interaction of metal ions with hydrous oxide surfaces. *Croatica Chem. Acta.* **1976**, 48, 491-504.
- (28). Wittbrodt, P.R., and Palmer, C.D. Effect of temperature, ionic strength, background electrolytes, and Fe(III) on the reduction of hexavalent chromium by soil humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30, 2470-2477.

- (29). Johnson, C.A., Sigg, L., and Lindauer, U. The chromium cycle in a seasonally anoxic lake. *Limnol. Oceanogr.* **1992**, 37, 315-321.

Figure Captions

Figure 1. Concentration profile of dissolved Fe(II) in the water column between September 1995 and September 1996.

Figure 2 Profiles of major physico-chemical parameters in October 1995 (Δ), January 1996 (\square), and June 1996 (\blacksquare). (a) Dissolved oxygen ($\mu\text{mol.l}^{-1}$), (b) pH, (c) Temperature ($^{\circ}\text{C}$) and profile of (d) Dissolved Fe(II) ($\mu\text{mol.l}^{-1}$), and (e) Dissolved U (nmol.l^{-1}).

Figure 3. Profiles of Dissolved Fe(II) in interstitial water sampled (a) in January 1996 and (b) in October 1996.

Figure 4. Experimental data and model calculations of Fe(II) adsorption on (a) ferric oxi(hydr)oxides (hematite 0.53 g.l^{-1} (\square), ferrihydrite 0.214 g.l^{-1} (\circ), and goethite 1.75 g.l^{-1} (Δ), ($[\text{Fe(II)}] = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, in 0.1 M NaNO_3)), (b) silica 40 g.l^{-1} and ($[\text{Fe(II)}] = 2.5 \text{ mM}$) (c) hectorite 2 g.l^{-1} and ($[\text{Fe(II)}] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$), and (d) natural particles, october 1995 (Δ), november 1995 (\diamond), and june 1996 (\blacksquare).

Figure 5. Redox potential measurement of (\bullet) Fe(II) - natural particles (October 1995, 14m) - system at $[\text{Fe(II)}]_i = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, hematite-Fe(II) (\square) and ferrihydrite-Fe(II) (Δ) at $[\text{Fe(II)}]_i = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Eh-pH predominance diagram for uranium at $[\text{U(VI)}] = 5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ (full line) and 10^{-10} M (dashed line).

Figure 6. First order plot demonstrating the catalysis of Fe(II) / U(VI) redox reaction by natural particles. ($[\text{Fe(II)}] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{U(VI)}] = 5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, at pH 7.5, and in 0.001 M NaClO_4)

Figure 7. First order plot of U(VI) reduction kinetic by Fe(II) adsorbed onto hematite (\bullet) as reference particles, and onto natural particles (\blacksquare) October 1995.

Figure 8. $[\text{Fe(II)}]$ and pH variation at the bottom of the lake and flux of Fe (\bullet), Mn (\blacktriangle), and U ($\cdot 200.000$) (\square) between September 1995 and September, 1996

Figure 1.

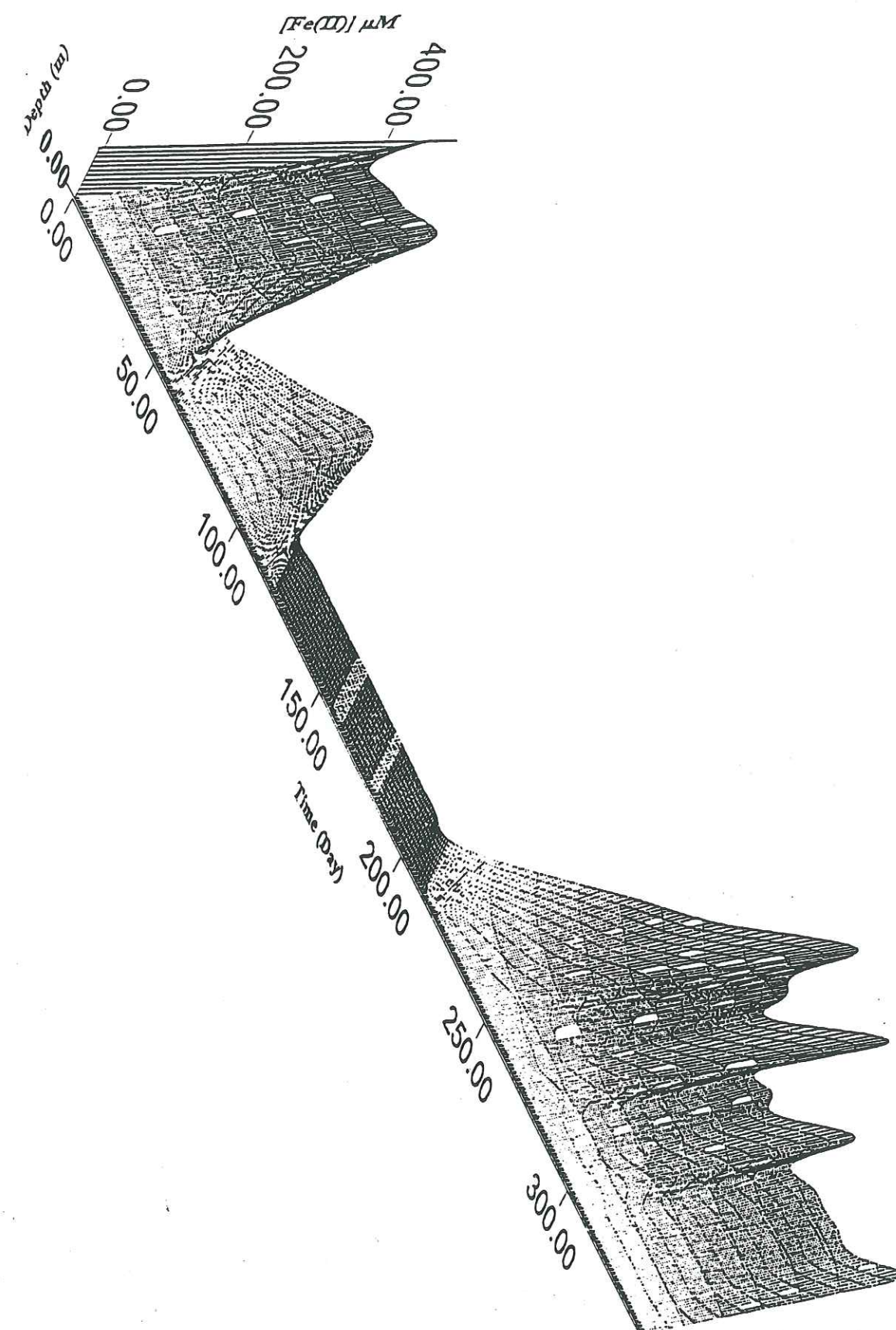


Figure 2.

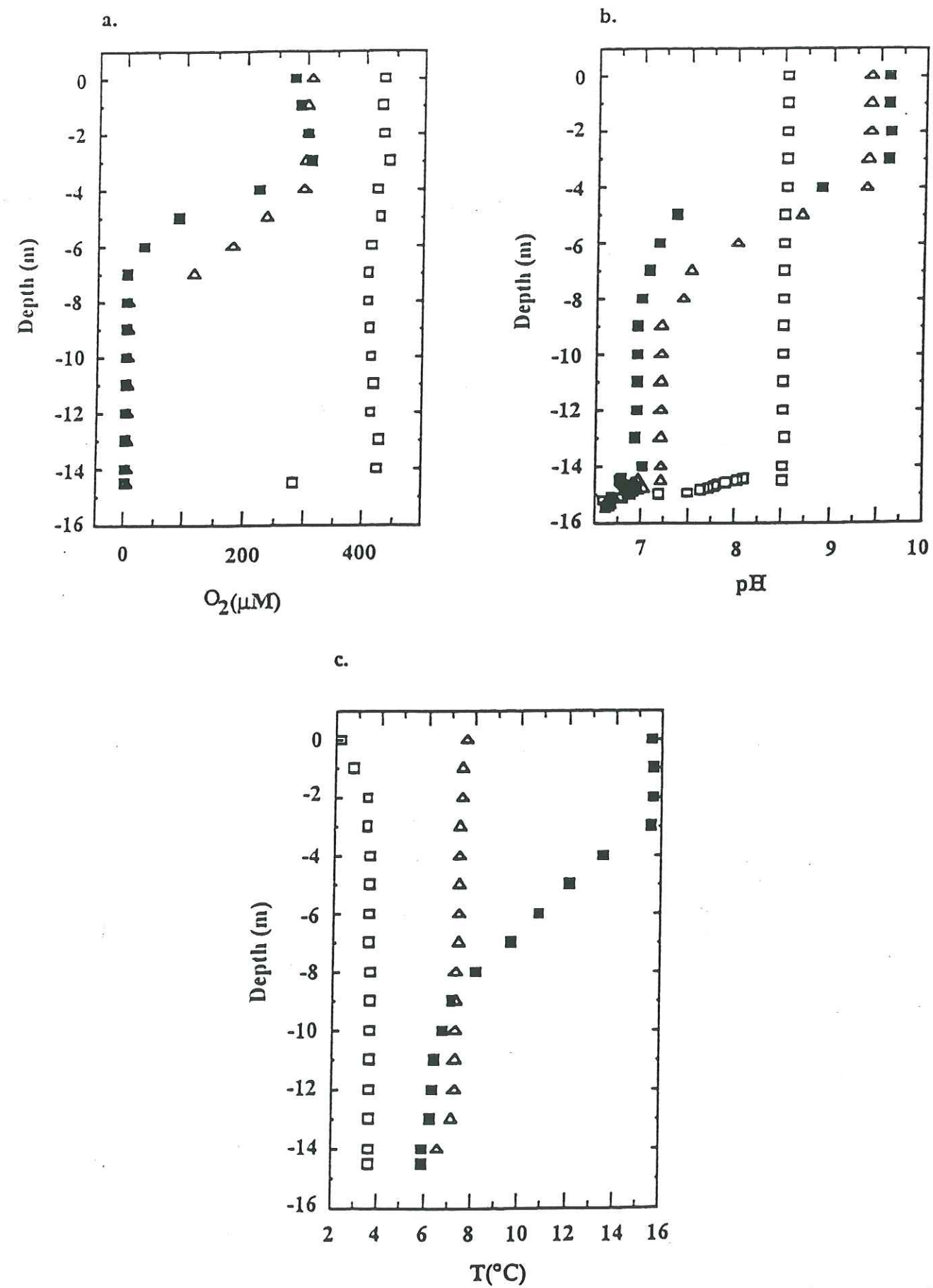


Figure 2.

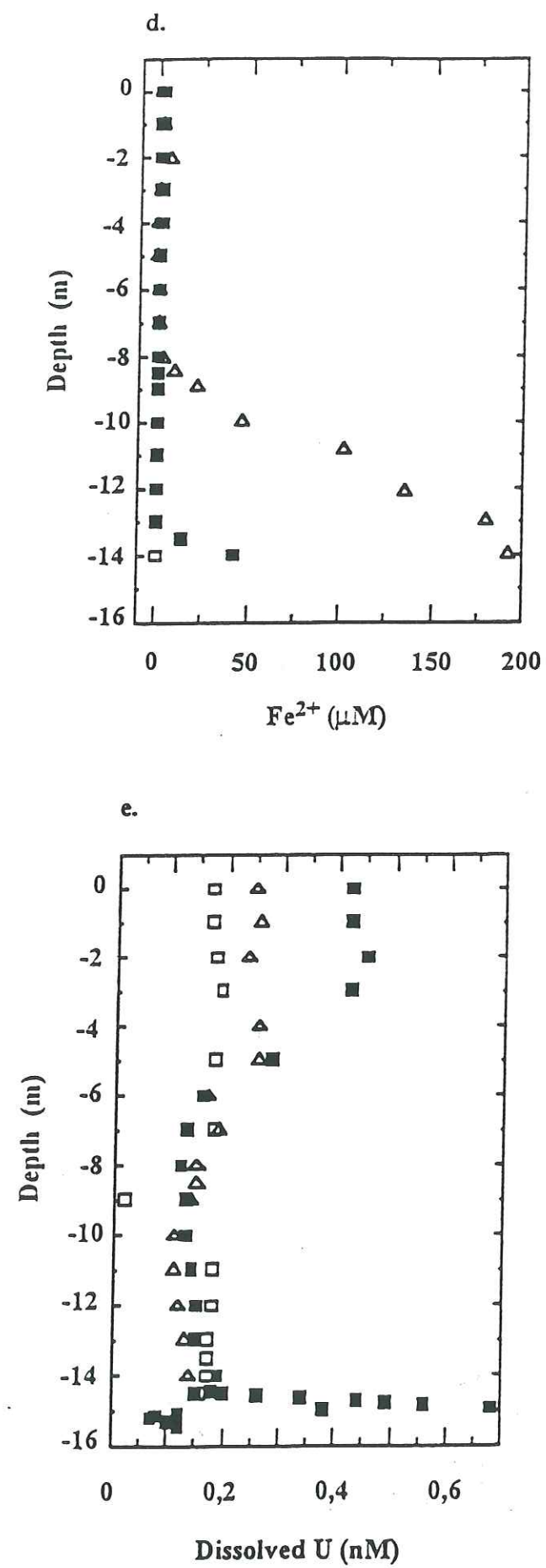


Figure 3.

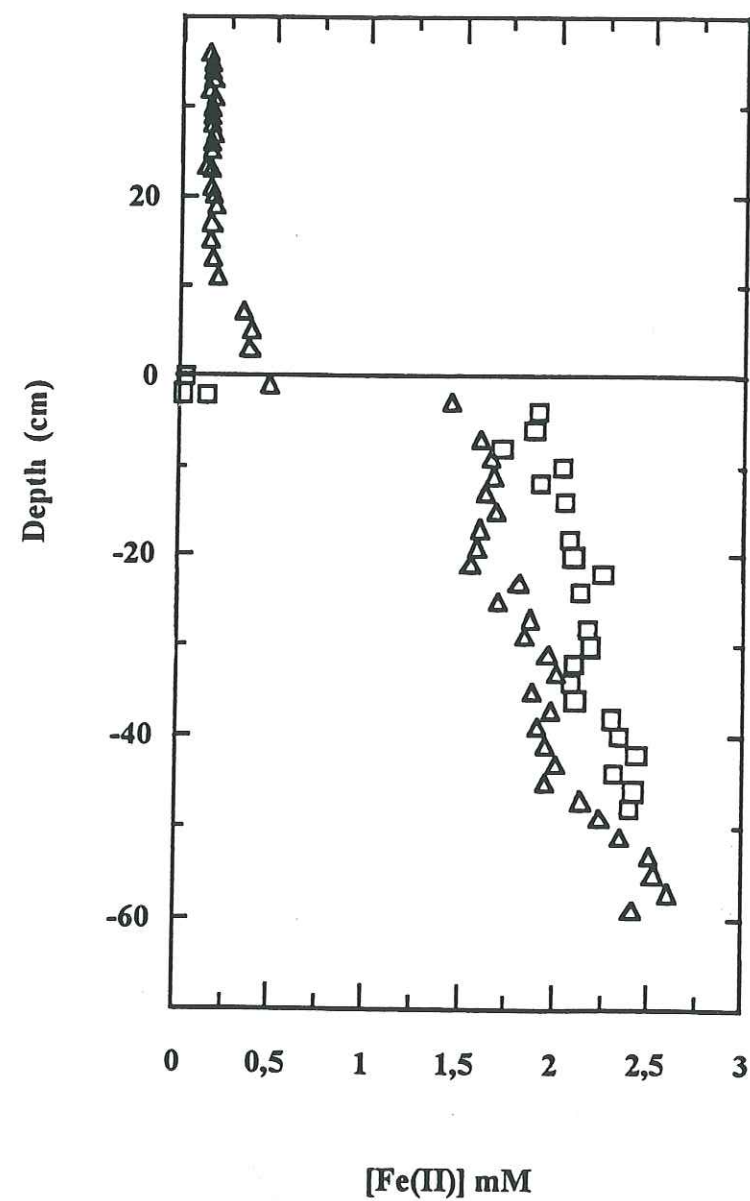


Figure 4a.

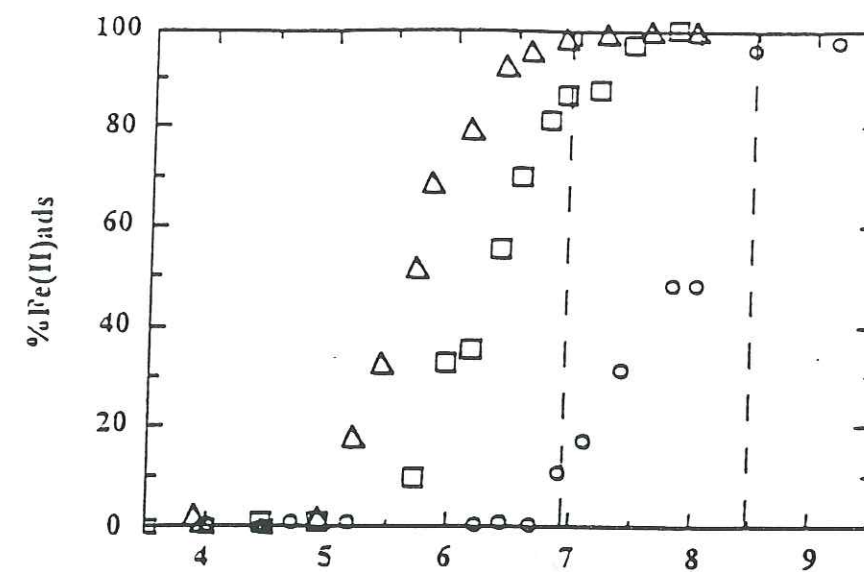


Figure 4b.

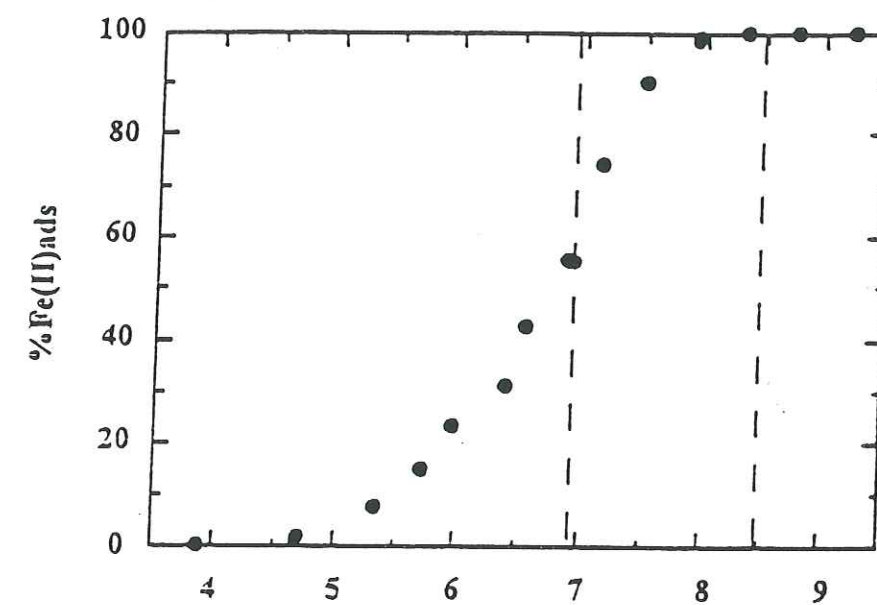


Figure 4c.

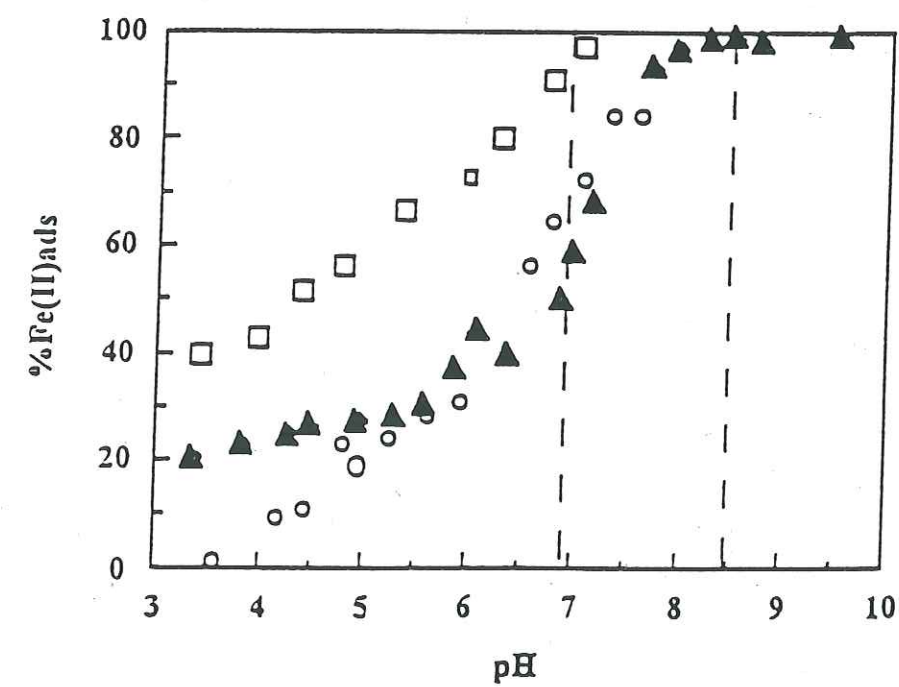


Figure 4d.

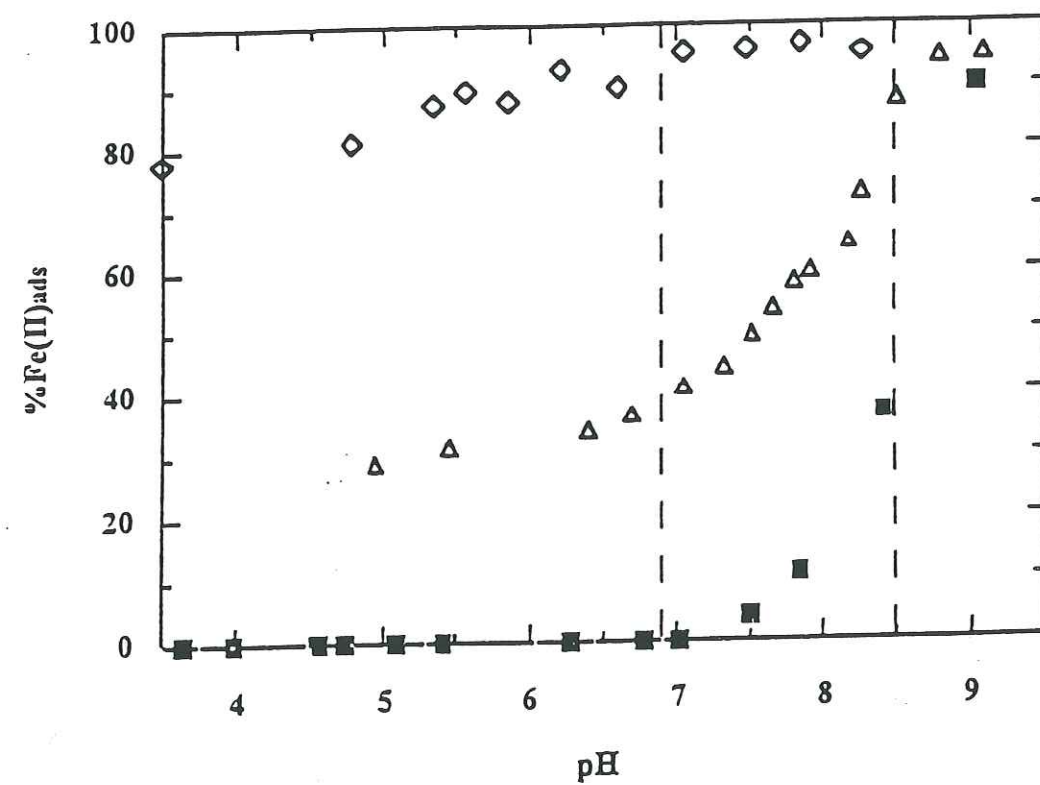


Figure 5.

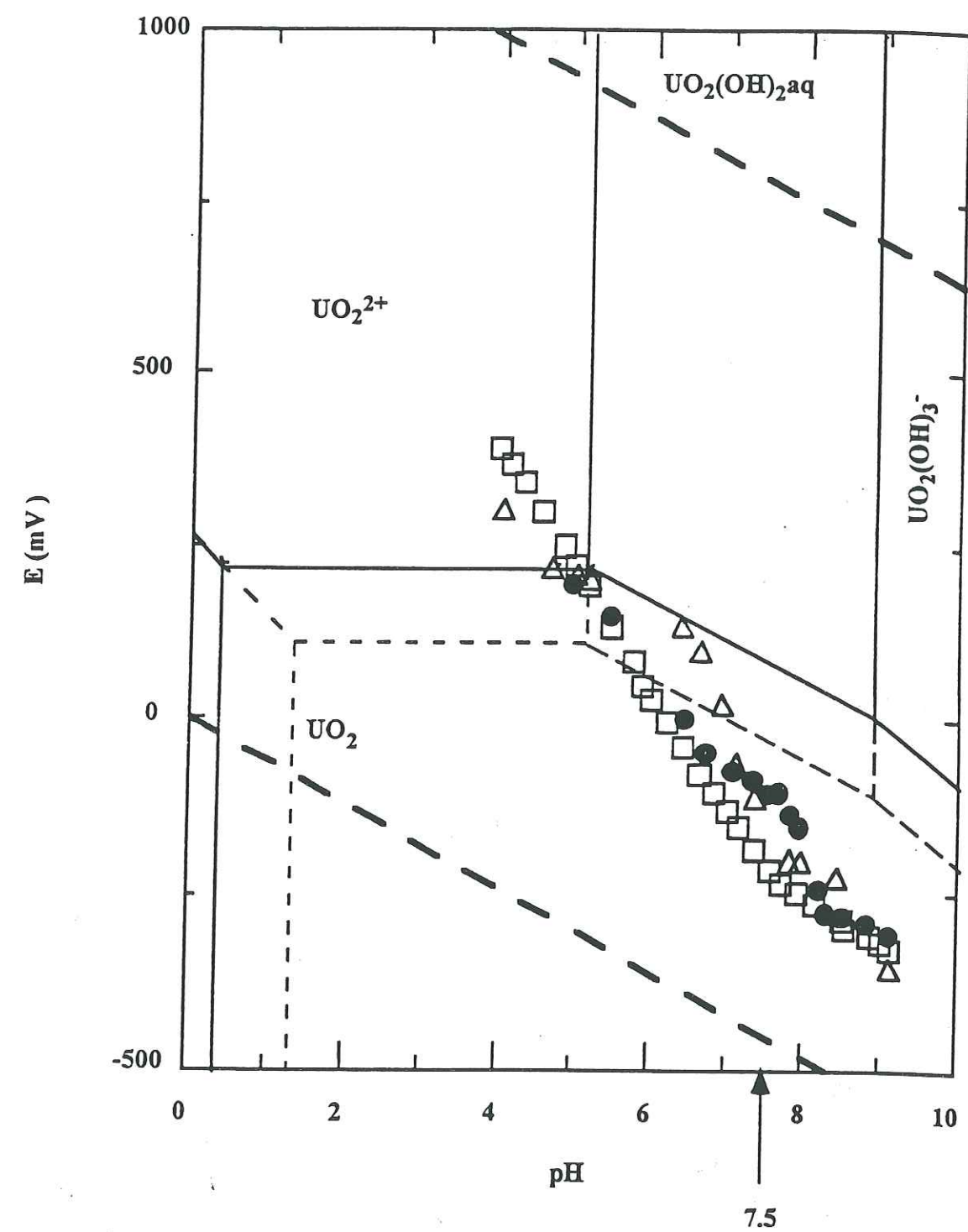


Figure 6.

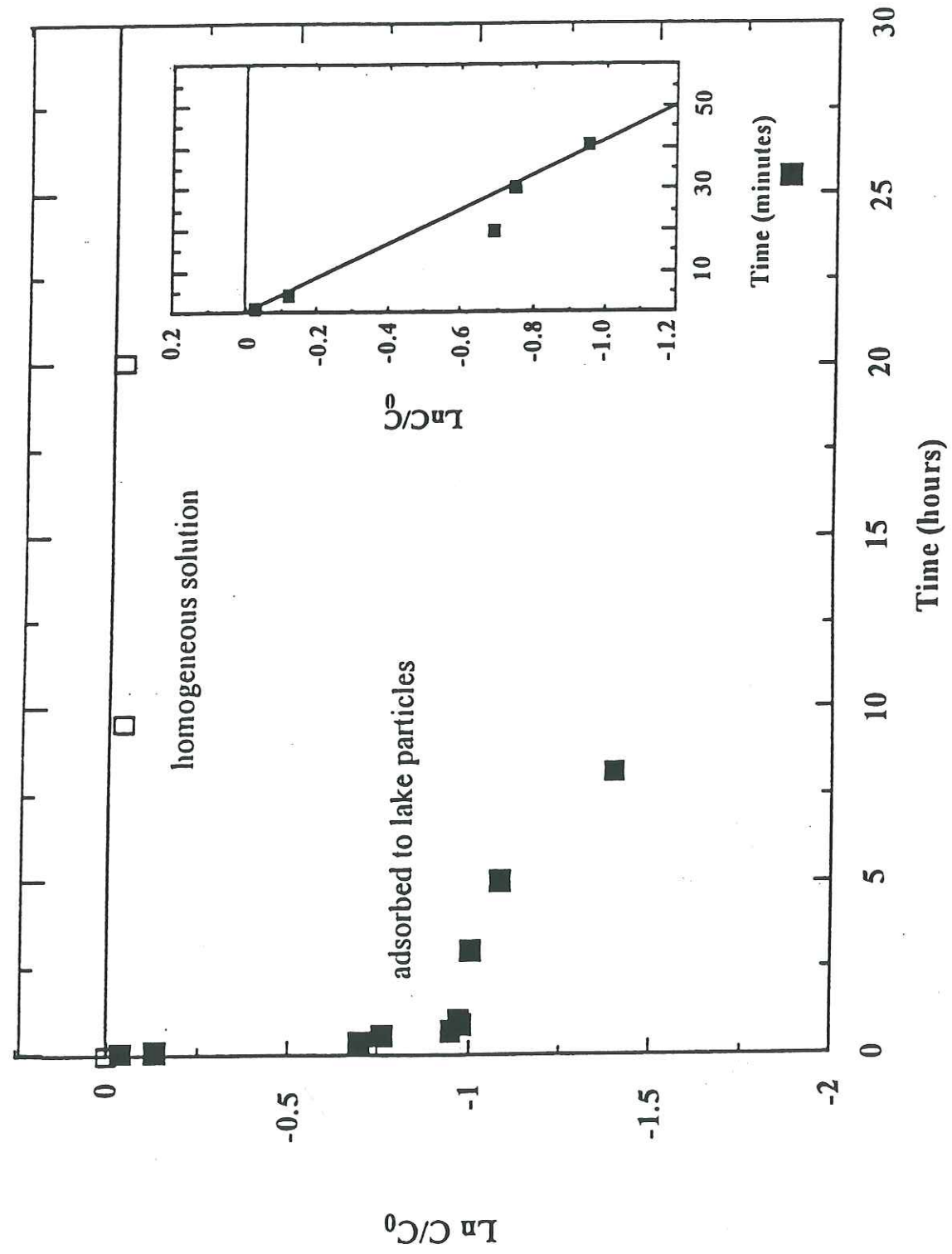


Figure 7.

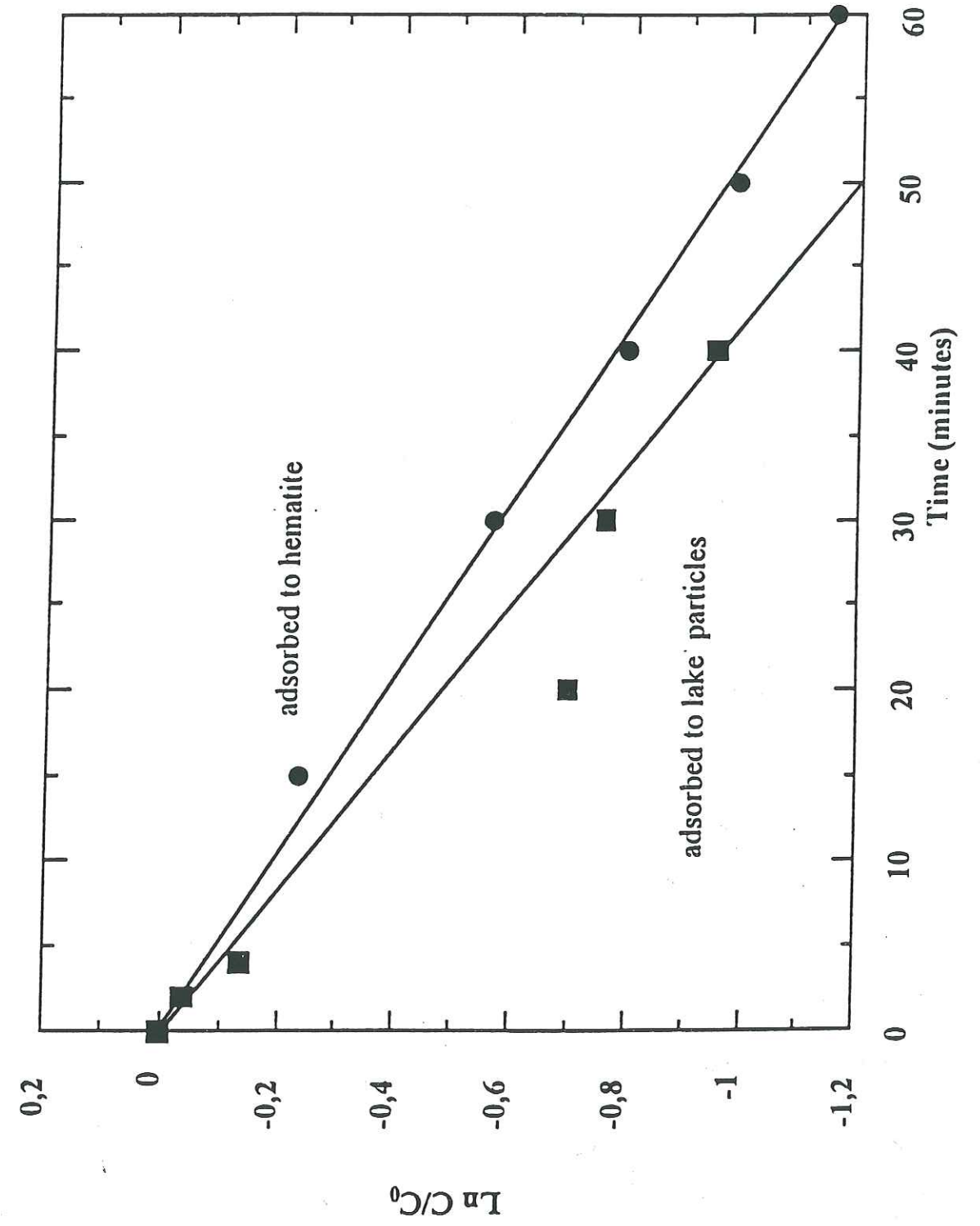
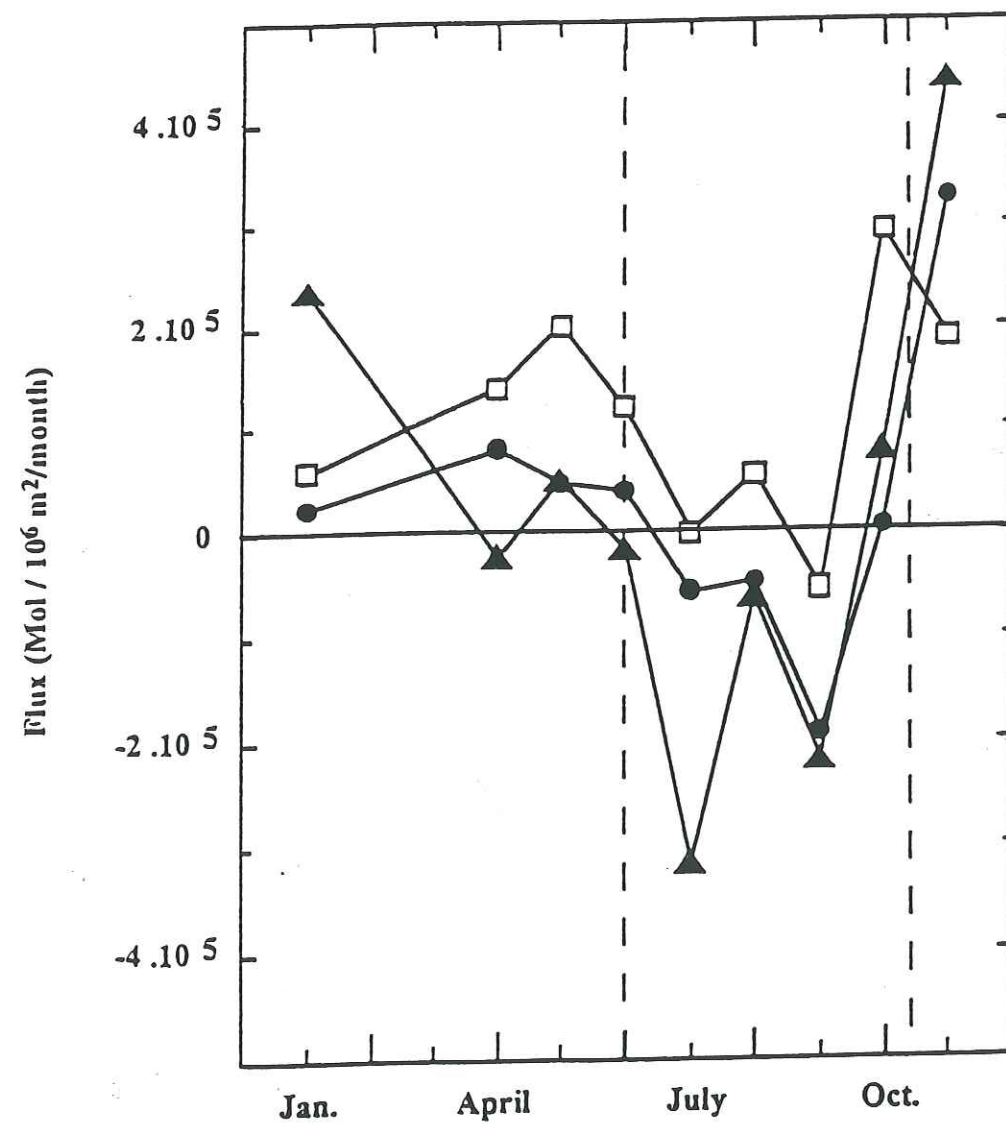
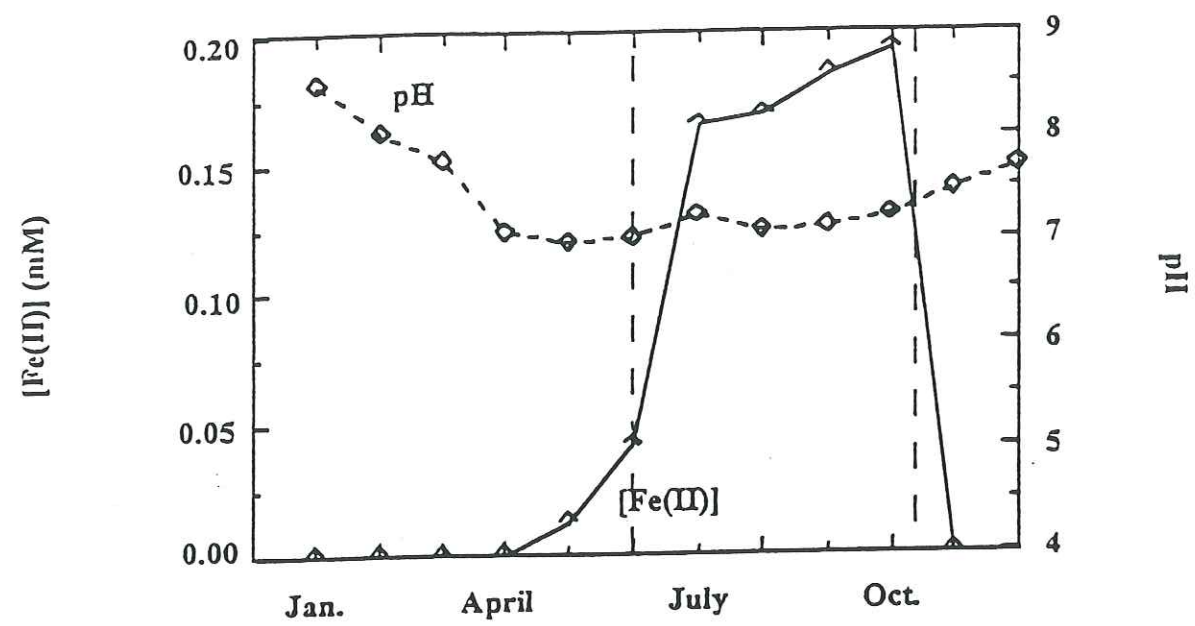


Figure 8.



Chapitre 9

Conclusion et perspectives

Cette étude a suivi deux grands axes. Dans une première partie la surface d'étude, l'hématite a été caractérisée en détails, cette étape préliminaire étant nécessaire du fait de la spécificité de ces nanoparticules. Notre travail sur le système hématite-Fe(II) a servi de base à une étude cinétique, cinétique de réduction de l'uranyle par le Fe(II) en suspension, à savoir, définir les conditions expérimentales favorables à une telle transformation. La deuxième étape de notre travail était donc la réduction de l'uranium (VI), et l'objectif était de proposer un mécanisme de réduction, tant qualitatif que quantitatif. Ce travail de laboratoire a pu être appliqué à un système naturel lacustre, le lac d'Aydat (Puy de Dôme).

L'étude de notre système a clairement montré la très grande affinité du fer ferreux pour cette surface, et ce comportement du Fe(II) a pu être généralisé à de nombreuses surfaces, particules de référence telles que les oxydes, la silice et les argiles, mais aussi aux particules naturelles de composition très complexe. Principalement, l'adsorption du Fe(II) sur l'hématite a montré qu'à très forte concentration en fer dissous et à haut pH, la précipitation homogène de Fe(II) n'est pas observée, il se forme en effet une phase de Fe(II) à la surface des particules. Sous cette forme, l'espèce adsorbée est beaucoup plus disponible pour s'impliquer dans des réactions d'oxydo-réduction, alors qu'en solution homogène il se formerait un précipité tridimensionnel dans lequel le Fe(II) serait beaucoup moins accessible.

Outre l'aspect thermodynamique du système hématite-Fe(II) en terme d'adsorption, nous avons étudié ce couple en tant que couple oxydant-réducteur. Du fait de la finesse des particules, nous avons pu suivre l'évolution du potentiel redox en fonction du pH, et les mesures se sont avérées d'une grande stabilité, stabilité que nous avons attribuée à la taille nanométrique. En effet les mêmes mesures ayant été effectuées pour les système goethite-Fe(II) et lépidocrocite-Fe(II), oxydes dont les particules étaient de plus grande taille, on a pu observer une très grande instabilité dans la mesure. Cette approche nous a conduits au premier modèle de surface d'un système oxydo réducteur, et de calculer les données correspondantes, potentiel standard, énergie libre de réaction, et énergie libre de formation des particules. En se plaçant sur une échelle des couples redox, il apparaît que le couple jématite-Fe(II) étudié est plus réducteur, en termes d'espèces de surface que le couple $(\equiv\text{FeO})_2\text{Fe}^{\text{III}+}-(\equiv\text{FeO})_2\text{Fe}^{\text{II}}$

jusqu'alors proposé. L'aspect réducteur de ce système combiné à l'effet catalytique de la surface pour les transformations d'oxydoréduction confère à ce couple une très grande réactivité, pouvant l'impliquer dans de nombreuses transformations redox, et ouvrant ainsi de grandes perspectives sur le contrôle de la migration des métaux lourds dans les systèmes naturels.

L'exemple de la réduction de l'uranyle, U(VI) est présentée dans cette étude, confirmant le rôle indispensable des surfaces en tant que catalyseur. Comme pour de nombreux processus redox, la réduction de l'uranium suit une cinétique du pseudo-premier ordre, mais aux vues de nos résultats, il est évident que la seule étape du transfert d'un électron ne suffit pas à expliquer la précipitation de l'uranium (IV). A la lumière des expériences, il est clair qu'une seconde étape de réduction permet d'expliquer le processus dans son intégralité. La seconde étape apparaît comme l'étape limitante puisque la totalité de l'uranium ne se réduit pas. Finalement, à l'échelle de notre réacteur en laboratoire, sur un système très simplifié, réduit aux seuls U(VI)-Hématite-Fe(II), nous pouvons proposer un mécanisme de réduction en deux étapes avec formation d'un intermédiaire U(V), dont la dismutation en U(VI) et U(IV) constitue l'étape limitante de la réaction.

Nous avons confirmé ces résultats à l'échelle d'un système naturel lacustre étudié pendant un an. La même cinétique en deux étapes est observée, avec toutefois un taux cinétique légèrement supérieur. Le système n'est pas aussi clairement défini que notre système de référence, et en particulier, il faut tenir compte dans un tel système de la présence de composés organiques, DOC et DOP, dont le rôle sur la cinétique est indubitable sans pour autant être essentiel et prédominant. Le lac d'Aydat a été étudié sur une période de un an, de Septembre 1995 à Septembre 1996. Au cours du cycle annuel du lac, on a pu observer son évolution, à savoir fin de stratification - retournement et homogénéisation de la colonne d'eau - stratification avec développement d'un hypolimnion anoxique. Sur cette année d'étude il apparaît clairement que le cycle de l'uranium et le cycle du fer sont étroitement liés. Ainsi, au cours d'une période, on observe pour l'uranium une phase de sédimentation du fait de son adsorption/coprécipitation sur des particules ferriques qui décantent dans la colonne d'eau, et des périodes favorables à une immobilisation de l'uranium par réduction, alors que le fer est présent sous sa forme réduite. Dans les systèmes naturels, le fer joue un rôle essentiel, et particulièrement, le cycle géochimique du fer gouverne largement la migration de nombreux polluants, organiques et inorganiques.

Cette étude est donc très encourageante quant au contrôle des polluants dans l'environnement, et tout spécialement en ce qui nous concerne, quant au contrôle du flux des métaux lourds. Toutefois les mécanismes de réduction ne sont pas encore complètement élucidés. On notera l'importance du fer(II) dans ces processus sans oublier de rappeler que cette espèce réductrice est très sensible à l'air, facteur contrôlable en laboratoire, mais plus difficilement gérable à grande échelle sur un site naturel. Une étape suivante, en vue du contrôle de la migration des espèces solubles, sera de maîtriser, d'un point de vue purement technique tout le système, i.e., avoir une maîtrise du réducteur, agent indispensable à l'immobilisation. A terme, l'utilisation du fer métallique Fe⁰ en tant que réducteur apparaît comme une solution à étudier.

ANNEXES

I Calibration de l'électrode de verre

1. Conditions expérimentales

L'électrode de pH a été étalonnée par Gran titration avant chaque expérience. Nous avons toujours travaillé sans carbonate. La calibration a été réalisée entre pH 2 et pH 12 afin de couvrir les conditions de pH rencontrées dans les expériences.

Nous avons titré 50 ml d'une solution HNO_3 10^{-2} M, par une base NaOH 10^{-2} M, préparées dans le milieu requis, le plus souvent, 0.1 M NaNO_3 . La base est ajoutée par pas de 2 ml à l'aide d'une burette automatique reliée à un ordinateur qui contrôle les ajouts. Le pH est lu en terme de potentiel sur un pHmètre est enregistré sur ordinateur. Le critère de stabilité du potentiel est imposé à 0.1 mV sur 10 minutes avant la nouvelle addition de base.

A partir du graphe Eh vs. pH, nous pouvons déterminer les paramètres de l'électrode E_h° et k, donnés par l'équation:

$$E_h = E_h^\circ + k \log[H^+] \quad (1)$$

E_h = potentiel enregistré

$[H^+]$ = concentration en protons

2. Calcul des paramètres E_h° et k

Dans la partie acide, $pH < 7$

$$[H^+] = \frac{V_0 \cdot [H_0]}{V_0 + V} - \frac{V \cdot [B]}{V_0 + V} \quad (2)$$

dans la partie basique, $pH > 7$

$$[OH^-] = \frac{V \cdot [B]}{V_0 + V} - \frac{V_0 \cdot [H_0]}{V_0 + V} \quad (3)$$

$$\text{soit } [H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$$

V_0 = Volume initial (50 ml)

V = Volume de base ajoutée

$[H_0] = 0.01 \text{ M}$

$[B] = 0.01 \text{ M}$ concentration de NaOH

$pK_w = -13.78$

En représentant $E_h = f(pH)$ pour chaque valeur de potentiel enregistré, on pourra déterminer E_h° qui correspond à l'ordonnée à l'origine et k ; représentée par la pente de la droite.

II. Constantes thermodynamiques du Fer et de l'Uranium

1. Constantes thermodynamiques du Fer

Equilibre	$\Delta G^\circ_R (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ (298.0 K)	Référence
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$	86.14	(1)
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$	95.27	(2)
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$	229.34	(3)
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \frac{1}{2} \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}$	250.44	(3)
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \frac{1}{2} \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}$	225.91	(2)
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + e^- + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	-84.92	(3)
$\frac{1}{2} \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + e^- + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}$	-88.01	(2)
$\frac{1}{2} \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + e^- + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}$	-63.59	(3)

2. Constantes thermodynamiques de l'Uranium

Equilibre	$\Delta G^\circ_R (\text{kJ.mol}^{-1})$ (298.0 K)	Référence
$\text{UO}_2^{2+} + 2e^- = \text{UO}_2(\text{s})$	79.28	(4)
$\text{UO}_2^{2+} + 2e^- + 4\text{H}^+ = \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	53.59	(4)
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2(\text{OH})_2\text{aq} + 2\text{H}^+$	58.76	(4)
$\text{UO}_2(\text{OH})_2\text{aq} + \text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2(\text{OH})_3^- + \text{H}^+$	50.80	(4)
$\text{UO}_2(\text{OH})_2\text{aq} + 2e^- + 2\text{H}^+ = \text{UO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	138.07	(4)
$\text{UO}_2(\text{OH})_3^- + 2e^- + 3\text{H}^+ = \text{UO}_2(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}$	188.81	(4)

(1) Smith, R.M., et Martell, E. Critical stability constants. Vol. 4: Inorganic complexes, Plenum Press, New York, 1976.

(2) Cette étude.

(3) Stumm, W., Sulzberger, B. The cycling of iron in natural environments: Considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 1992, 56, 3233-3257.

(4) Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R.J.M., Lemire, R.J., Muller, A.B., Nguyen-Trung, C., Wanner, H. Chemical thermodynamics. Vol. 1 Chemical thermodynamics of uranium. OECD-NEA Elsevier, 1992.

III. Non réactivité des nitrates dans le système Fe(II) - α -Fe₂O₃

1. Conditions expérimentales

Le sel de nitrate NaNO₃ a été choisi pour fixer la force ionique au cours de toutes nos expériences en présence de particules référence, dans les systèmes simples tels que Fe(II)- α -Fe₂O₃, et Fe(II)- α -Fe₂O₃-U(VI).

Il a déjà été montré que les nitrates en milieux naturels peuvent être facilement réduits par le Fe(II), cette réaction étant cependant catalysée par la présence de bactéries dans de tels systèmes et qu'en absence de bactéries, cette transformation est cinétiquement très lente. Toutefois il nous a paru important de s'assurer que dans les systèmes étudiés en laboratoire, les nitrates présents dans nos solutions ne risquaient pas de réagir avec le Fe(II) adsorbé et ainsi fausser nos résultats. Cette vérification a été réalisée sur une période de 4 jours, période qui couvre la durée de nos expériences.

Pour cela, nous avons adsorbé du Fe(II) sur les nanoparticules d'hématite à pH 7.5. Après une nuit d'adsorption nous avons ajouté à la suspension une solution de nitrates. Une série d'échantillons a été prélevée sur plusieurs jours, et le nitrate en solution a été analysé par la méthode de flow injection analysis (FIA).

2. Résultats

Les résultats des analyses ont montré que sur cette période de 4 jours la concentration en nitrates restait constante et égale à la concentration initialement introduite dans notre système. Ce résultat confirme donc qu'aucune transformation d'oxydo-réduction n'a eu lieu entre le Fe(II) adsorbé et les nitrates et que le choix de ce sel comme milieu ionique ne risquait aucunement de perturber les expériences réalisées. Toutefois, lorsque nous avons travaillé sur des particules naturelles prélevées dans la colonne d'eau du lac d'Aydat, nous avons changé de milieu et pour ces expériences, nous avons choisi comme sel NaClO₄.

IV. Calcul du potentiel standard d'oxydo-réduction Eh° du couple $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe(II)}$, calcul de l'énergie libre de formation ΔG° et du produit de solubilité de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticulaire

1. Calcul de $Eh^\circ_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}^{2+}}$

Une électrode combinée de platine a été utilisée pour mesurer le potentiel redox du couple " Fe(OH)_3 " / Fe(II) redox couple.

La demi réaction entre $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et Fe(II) peut être écrite:



A cette réaction correspond une constante d'équilibre K , laquelle est donnée par l'expression suivante:

$$\ln K = -\Delta G^\circ_R / RT$$

$$K = [\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}^+]^3 [e^-]$$

$$\ln K = 2.3 \log K = 2.3 (\log[\text{Fe}^{2+}] + 3\text{pH} + \text{pe})$$

$$Eh^\circ = -\Delta G^\circ_R / nF$$

$$Eh^\circ = 2.3 RT / nF (\log[\text{Fe}^{2+}] + 3\text{pH} + \text{pe}) \quad (2)$$

et $\text{pe} = nF / (2.3 RT) Eh^\circ - 3\text{pH} - \log[\text{Fe}^{2+}]$

A partir de nos résultats, représentés par le graphe pe vs. $\log[\text{Fe}^{2+}]$ (Eq. 6) pour différents pH, (Fig 1), on obtient:

$$Eh^\circ = 0.912 \text{ V}$$

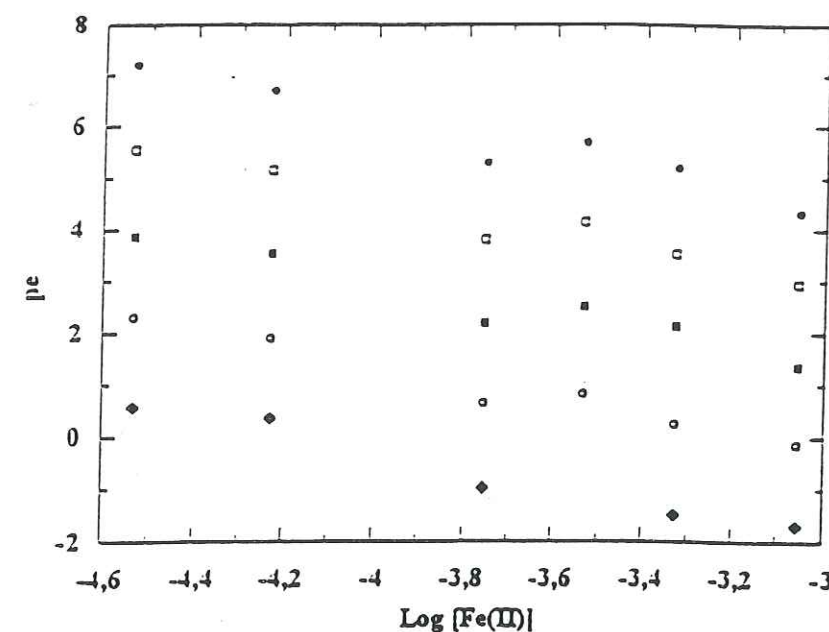


Figure 1. Diagramme $\text{pe} = f(\log[\text{Fe(II)}])$ à pH 4.5 (●), 5 (□), 5.5 (■), 6 (○), et 6.5 (◆).

2. Calcul de l'énergie libre de formation ΔG°_f de l'hématite

Comme le décrit l'équation (1), et à partir de l'équation (5), ΔG°_R peut être exprimé par la relation suivante:

$$\Delta G^\circ_R = \Delta G^\circ_{f(\text{Fe}^{2+})} + 3/2\Delta G^\circ_{f(\text{H}_2\text{O})} - 1/2\Delta G^\circ_{f(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)}$$

$$\Delta G^\circ_R = -nF Eh^\circ$$

$$\Delta G^\circ_{f(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)} = 2 (\Delta G^\circ_{f(\text{Fe}^{2+})} + 3/2\Delta G^\circ_{f(\text{H}_2\text{O})} + nF Eh^\circ)$$

$$\Delta G^\circ_{f(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)} = 2(-78870 - 3/2(237178) + 96500 \cdot 0.912)$$

$$\Delta G^\circ_{f(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)} = -693.26 \text{ kJ / mol}$$

3. Calcul du produit de solubilité des nanoparticules d'hématite

Comme le montre l'équation (2),

$$Eh_{(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}^{2+})} = Eh^\circ_{(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}^{2+})} - 0.059 \log[\text{Fe}^{2+}] - 0.177\text{pH} \quad (3)$$

De la même façon, la demi réaction du couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ peut être exprimée par l'expression suivante, en considérant le produit de solubilité (K_{so}) de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \frac{1}{2}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$):

$$\begin{aligned} E_{h(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} &= E_{h^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + 0.059 \log [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] \\ &= E_{h^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + 0.059 \log K_{so} / ([\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^3) \\ &= E_{h^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + 0.059 \log K_{so} - 0.177\text{pH} - 0.059 \log [\text{Fe}^{2+}] + 0.177\text{pK} \end{aligned} \quad (4)$$

où $E_{h^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}$ est le potentiel standard d'oxydo-réduction du couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$, K_w est le produit ionique de l'eau ($\text{pK}_w = 14$).

En comparant Eq. (3) et (4), on obtient:

$$\begin{aligned} E_{h^\circ(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}^{2+})} &= E_{h^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + 0.059 \log K_{so} + 0.177\text{pK}_w \\ \log K_{so} &= (E_{h^\circ(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}^{2+})} - E_{h^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} - 0.177\text{pK}_w) / 0.059 \end{aligned} \quad (5)$$

En se basant sur Eq. (5), le produit de solubilité de l'hématite dans notre système est estimé comme suit:

$$\begin{aligned} E_{h^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} &= 0.771 \text{ V} \\ \log K_{so} &= (0.912 - 0.771 - 0.177(14)) / 0.059 = -39.6 \end{aligned}$$

V. Réduction des nitrites par Fe(II) adsorbé

Le couple $\text{NO}_2^- / \text{NO}$ est très fortement oxydant si l'on considère le système $\text{Fe(III)} / \text{Fe(II)}$. D'un point de vue thermodynamique la réduction des nitrites par le fer ferreux est favorisée mais elle est généralement considérée comme étant très lente en terme cinétique, en conditions abiotiques. En effet, Sørensen et Thorling (1991) n'ont observé aucune réduction

des nitrites en solution ferreuse sur une période de plusieurs jours. Au contraire, présence de lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$, les nitrites étaient réduits en quelques heures, mettant en évidence le rôle de catalyseur de la surface. Il faut noter que dans leurs expériences, les ions Fe^{2+} étaient en très large excès par rapport aux sites de surface.

La même expérience a été tentée après adsorption de Fe(II) sur des particules d'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

1. Conditions expérimentales

La cinétique de réduction des nitrites a été étudiée en milieu hétérogène, en présence de particules d'hématite. La suspension d'hématite a été équilibrée une heure à pH 7.5, sous argon. Après addition de la solution de Fe(II) ($C/B = 0.8$), le pH est réajusté par ajout de base NaOH, 0.04 M. La solution de nitrites est ajoutée au milieu réactionnel au temps $t=0$ et des échantillons ont été prélevés à différents intervalles de temps pendant 3 jours, et la teneur en nitrites en solution a immédiatement été analysée par colorimétrie.

2. Résultats et discussion

L'analyse des nitrites en solution a clairement montré que sur la durée d'étude, aucune réduction n'était observée, contrairement aux résultats obtenus en présence de lépidocrocite. Par ailleurs, si l'on considère le potentiel d'oxydo-réduction du système hématite-Fe(II), il apparaît nettement plus réducteur que le potentiel du couple lépidocrocite-Fe(II) et donc plus favorable à une transformation des nitrites (Fig. 2).

L'adsorption du Fe(II) sur les oxydes de fer s'étend sur deux unités de pH et suppose la formation en surface de deux complexes, $\equiv\text{FeOFe}^+$, et $\equiv\text{FeOFeOH}^\circ$. Le diagramme de distribution des espèces de surface (Fig. 2) présente d'importantes différences si l'on considère le système hématite-Fe(II) ou lépidocrocite-Fe(II). Principalement, au pH d'étude, 7.5, les complexes en surface sont différents pour les deux systèmes, $\equiv\text{FeOFe}^+$ est la forme prédominante sur l'hématite, et $\equiv\text{FeOFeOH}^\circ$ est le complexe majoritaire sur la lépidocrocite. Ces observations laissent à penser que les espèces de surface présentent des réactivités

différentes, et que particulièrement, la forme $\equiv\text{FeOFeOH}^\circ$ serait un réducteur plus fort que $\equiv\text{FeOFe}^+$. Cette conclusion permettrait d'expliquer que la réduction des nitrites est observée dans une suspension de lépidocrocite système pourtant moins favorable en terme de potentiel d'oxydo-réduction.

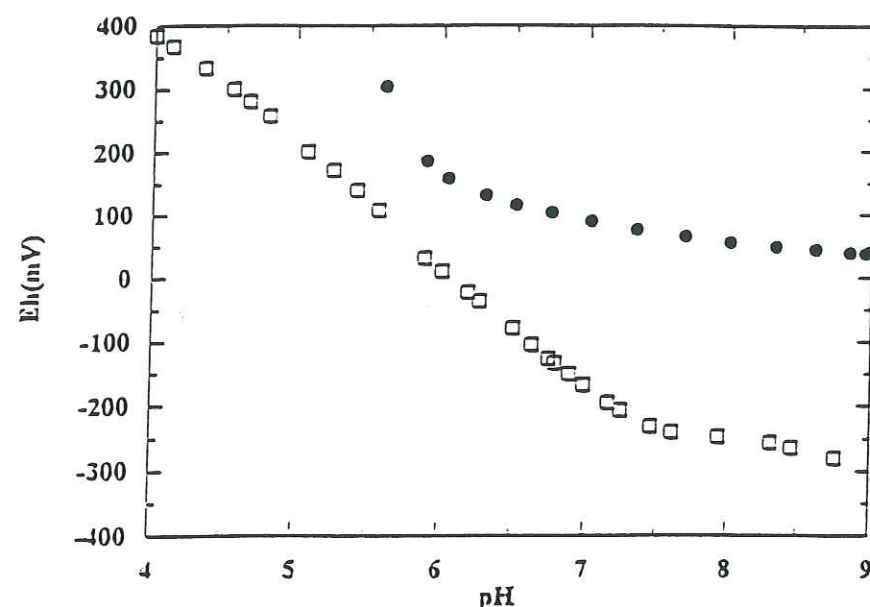


Figure 2. Potentiels d'oxydo-réduction des systèmes hématite-Fe(II) (\square) et lépidocrocite-Fe(II) (\bullet) en fonction du pH.

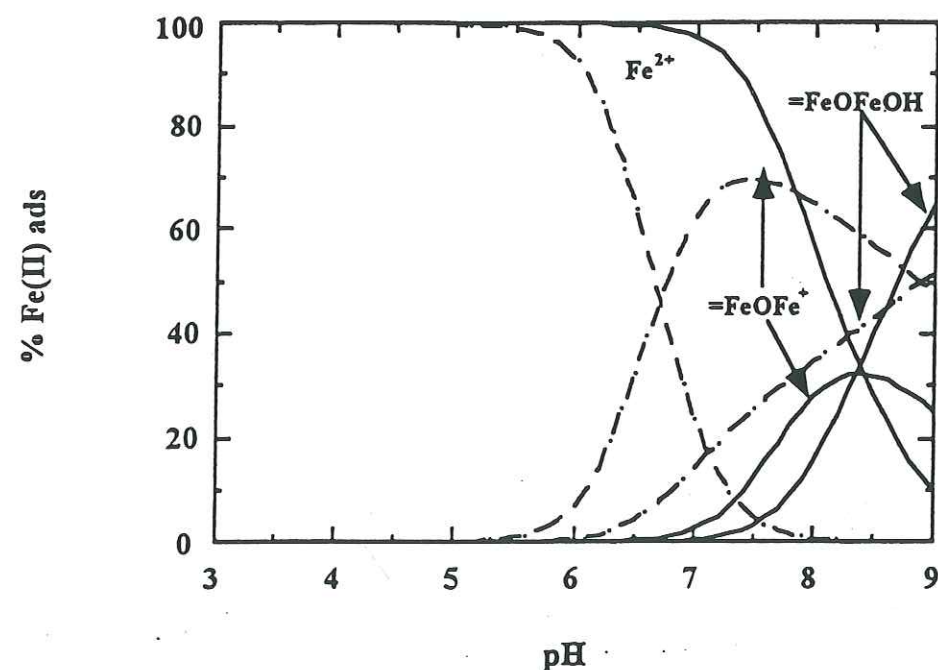
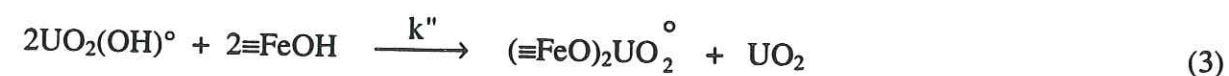
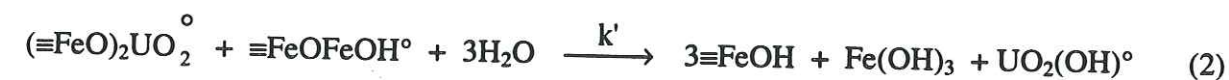


Figure 3. Diagramme de prédominance des systèmes hématite-Fe(II) (pointillés), et lépidocrocite-Fe(II) (lignes continues).

VI. Seconde étape de la cinétique de réduction de l'uranyle par le Fe(II) en suspension

L'étude de la cinétique de réduction de U(VI) par le Fe(II) en présence de particules d'hématite a clairement montré que la réaction se déroulait en deux étapes, un schéma réactionnel peut être décrit par les équations:



Ce mécanisme propose une première adsorption rapide de l'uranyle et du fer(II) sur l'hématite suivie d'une première étape de réduction de U(VI) qui correspond au transfert d'un électron et donc à la formation de l'espèce U(V). Dans une seconde étape, la dismutation de l'espèce intermédiaire U(V) entraîne la formation du précipité UO_2 .

La première étape cinétique a quantitativement été décrite comme étant une réaction du premier ordre par rapport à $(\equiv\text{FeO})_2\text{UO}_2^\circ$, en supposant la constante de vitesse k'' négligeable devant k' en début de réaction:

$$\frac{d [(\equiv\text{FeO})_2\text{UO}_2^\circ]}{dt} = -k' [(\equiv\text{FeO})_2\text{UO}_2^\circ] [\equiv\text{FeOFeOH}^\circ]$$

Il est beaucoup plus difficile de définir l'ordre de la seconde étape cinétique dans la mesure où aucune données sur la concentration en U(V) ne sont disponibles. Toutefois, il est possible de proposer une loi cinétique qualitative.

Si l'on tient compte de la formation (Eq. 2) et de la dismutation (Eq. 3) de l'espèce U(V), on peut écrire,

$$\frac{d[(\equiv \text{FeO})_2\text{UO}_2^\circ]}{dt} = -k'[(\equiv \text{FeO})_2\text{UO}_2^\circ][\equiv \text{FeOFeOH}^\circ] + k'''[\text{U(V)}]^2$$

avec $[\text{U(V)}] = [\text{UO}_2(\text{OH})^\circ]$, et $k''' = k''[\equiv \text{FeOH}]^2$

et

$$\frac{d[\text{U(V)}]}{dt} = k'[(\equiv \text{FeO})_2\text{UO}_2^\circ][\equiv \text{FeOFeOH}^\circ] - k'''[\text{U(V)}]^2$$

Pour résoudre ces équations, on peut estimer qu'à partir d'un temps t_i $k'''[\text{U(V)}] \gg k'$

$[(\equiv \text{FeO})_2\text{UO}_2^\circ][\equiv \text{FeOFeOH}^\circ]$, et donc écrire:

$$\frac{d[(\equiv \text{FeO})_2\text{UO}_2^\circ]}{dt} = k'''[\text{U(V)}]^2$$

$$\frac{d[\text{U(V)}]}{dt} = -k'''[\text{U(V)}]^2$$

$$\frac{d[\text{U(V)}]}{[\text{U(V)}]^2} = -k''' dt$$

$$\left[\frac{1}{[\text{U(V)}]} \right]_{t_i}^t = -k'''(t - t_i)$$

$$[\text{U(V)}] = \frac{1}{k'''(t - t_i) + \frac{1}{[\text{U(V)}]_{t_i}}}$$

$$\frac{d[(\equiv \text{FeO})_2\text{UO}_2^\circ]}{dt} = k'' \left(\frac{1}{k'''(t - t_i) + \frac{1}{[\text{U(V)}]_{t_i}}} \right)^2$$

$$d[(\equiv \text{FeO})_2\text{UO}_2^\circ] = k'' \left(\frac{1}{k'''(t - t_i) + \frac{1}{[\text{U(V)}]_{t_i}}} \right)^2 dt$$

$$d[(\equiv \text{FeO})_2\text{UO}_2^\circ] = \left(\frac{1}{k'''(t - t_i) + \frac{1}{[\text{U(V)}]_{t_i}}} \right)^2 d \left(k'''(t - t_i) + \frac{1}{[\text{U(V)}]_{t_i}} \right)$$

$$[(\equiv \text{FeO})_2\text{UO}_2^\circ]_t - [(\equiv \text{FeO})_2\text{UO}_2^\circ]_{t_i} = \int \frac{dV}{V^2}, \text{ avec } V = \left(k'''(t - t_i) + \frac{1}{[\text{U(V)}]_{t_i}} \right)$$

$$[(\equiv \text{FeO})_2\text{UO}_2^\circ]_t - [(\equiv \text{FeO})_2\text{UO}_2^\circ]_{t_i} = - \left[\frac{1}{k'''(t - t_i) + \frac{1}{[\text{U(V)}]_{t_i}}} \right]_{t_i}^t$$

$$[(\equiv \text{FeO})_2\text{UO}_2^\circ]_t - [(\equiv \text{FeO})_2\text{UO}_2^\circ]_{t_i} = \left[\frac{[\text{U(V)}]_{t_i} + \frac{1}{k'''(t - t_i) + \frac{1}{[\text{U(V)}]_{t_i}}}}{[\text{U(V)}]_{t_i}} \right]$$

$$[(\equiv \text{FeO})_2\text{UO}_2^\circ]_t = [(\equiv \text{FeO})_2\text{UO}_2^\circ]_0 - \left[\frac{1}{k'''(t - t_i) + \frac{1}{[(\equiv \text{FeO})_2\text{UO}_2^\circ]_0 - [(\equiv \text{FeO})_2\text{UO}_2^\circ]_{t_i}}} \right]$$

notons $[\text{U(VI)}] = [(\equiv \text{FeO})_2\text{UO}_2^\circ]$, et $\frac{1}{[(\equiv \text{FeO})_2\text{UO}_2^\circ]_0 - [(\equiv \text{FeO})_2\text{UO}_2^\circ]_{t_i}} = C$, constante

La représentation de $\frac{1}{[\text{U(VI)}]_t - [\text{U(VI)}]_0}$ en fonction de $(t - t_i)$ permet d'accéder à la

valeur de la constante de vitesse k'' , indépendante des conditions expérimentales. Or cette représentation (Fig. 1) montre que pour des concentrations initiales de U(VI) variables les pentes k'' ne sont pas constantes, on ne peut donc pas conclure quant à la cinétique de la seconde étape de réduction.

Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier
Grenoble I

Titre de l'ouvrage:

Rôle catalytique des oxyhydroxydes de Fe(III):
Réduction de U(VI) par Fe(II) adsorbé.

Auteur:

Emmanuelle Liger

Etablissement: Laboratoire de Géophysique Interne et
Tectonophysique.
Groupe de Géochimie de l'Environnement.

Résumé

Dans les systèmes naturels, le fer influence fortement le comportement de polluants tels que les métaux lourds. Cette étude souligne le rôle des particules ferriques en tant que catalyseur des réactions d'oxydo-réduction, et le caractère réducteur du fer ferreux adsorbé sur ces particules. Malgré l'importance de Fe(II) dans les systèmes naturels dépourvus d'oxygène, très peu de données n'étaient jusqu'alors disponibles sur cette adsorption.

En laboratoire, les nanoparticules d'hématite ont été choisies comme "modèle" de colloïdes naturels. Le système hématite-Fe(II) a été caractérisé, les constantes de complexation de surface ont été obtenues par titrations potentiométriques, et le suivi du potentiel d'oxydo-réduction a permis de déterminer le potentiel standard Eh° de notre système. Les seules données d'adsorption de Fe(II) sur α -Fe₂O₃ ont permis de calculer un diagramme de prédominance Eh-pH en termes d'espèces de surface.

L'étude de notre système redox nous a conduits aux conditions optimales (pH, [Fe(II)]₀, [U(VI)]₀) pour observer la réduction de U(VI) par Fe(II) en suspension. Un mécanisme en deux étapes est proposé, la première étape suivant une cinétique du premier ordre.

Les résultats obtenus en laboratoire ont servi de référence pour l'étude d'un système naturel, le lac d'Aydat (Puy de Dôme), lac eutrophe saisonnièrement anoxique. En période de stratification, lorsque l'hypolimnion est anoxique et riche en Fe(II), l'adsorption du fer ferreux est étudiée et le caractère réducteur de Fe(II) adsorbé vis à vis de l'uranium est confirmé. Cette étude sur des particules naturelles a permis d'expliquer le flux de l'uranium dû soit à l'adsorption-coprécipitation soit à la réduction - précipitation.

Mots clés

Hématite - Fe(II) - Uranium - Adsorption - Oxydo-réduction - Cinétique - Lacs - Décontamination.